CHEMIE

Beiträge zur Kenntnis der Dehydreniumfarbstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Vorgelegt von

Josef Heinen

aus Köln a. Rh.

Bonn 1937

Buchdruckerei Beyer & Hausknecht, K.-G., Bielefeld

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET!

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Dilthey, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Herrn Prof. Dr. E. Hertel bin ich für die Durchführung der optischen Messungen zu Dank verpflichtet.

INHALT.

Seite

Theoretischer Teil.

Salzbeständigkeit von Dehydreniumfarbstoffen 1
Substantivität von Dehydreniumfarbstoffen 1
Substantivität von m-Aryl-dibenzo-xantheniumsalzen 2
Die bathochrome Wirkung des Ringschlusses 2
Die Wirkung positivierender Auxochrome 3
Die Wirkung negativierender Auxochrome 7
Schwefel- und Stickstoff-Ringisologe der Dehydreniumfarbstoffe . 8
Absorptionsspektren von Dehydreniumfarbstoffen 9

Experimenteller Teil.

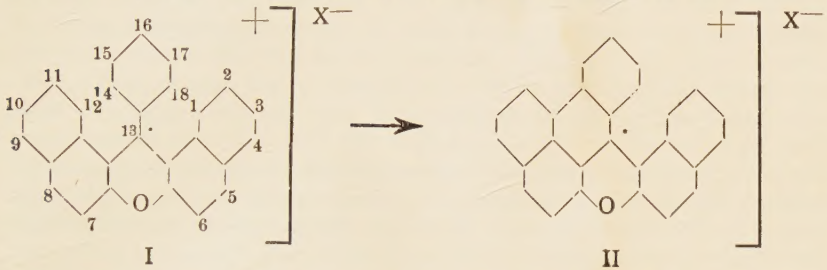
Kondensation von Benzalchlorid und β-Naphtol 16
Kondensation von Benzotrichlorid und β-Naphtol 17
Benzophenon-*a,a'*-di-naphtol-*β,β'*acetal 17
Kondensation von Benzotrichlorid und β-Naphtol in Äthanol . . 18
Versuche zur Kondensation von Benzalchlorid mit 2-Oxy-1-naphtoesäure und mit α-Brom-β-naphtol 18
9-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthan 19
Salze des 9-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthanols 19
Nitrierung des 9-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthans . . . 20
Chlorid der 2,6-Dichlorbenzoesäure 20
Versuche zur Kondensation von 2,6-Dichlorbenzaldehyd oder 2,6-Dichlorbenzoylchlorid mit *β,β'*-Dinaphtyläther oder *β,β'*-Dinaphtylsulfid 21
2,6-Dichlorbenzaldehyd + β-Thionaphtol 21
2,6-Dichlor-5-nitro-benzaldehyd + β-Naphtol 22
Acetylierung von 9-(5-Nitro-x-oxy-chlor-phenyl)-dibenzoxanthan . 23
Dehydro-9-(3-nitrophenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat . . . 23
Reduktion des Dehydro-9-(3-nitrophenyl)-dibenzoxanthenium-chlorid 24
Aluminiumchlorid-schmelze 9-(3-Nitrophenyl)-dibenzoxanthans. Oxydation des Reaktionsprodukts 24
2-Chlor-5-nitro-benzal-di-β-naphtol 24
9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthan 25
9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzo-xanthenium-perchlorat . . . 25
Aluminiumchlorid-schmelze des 9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthans 25
m-Methoxy-benzal-di-β-naphtol 26
9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthan 27
9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthanol und dessen Salze . . 27
Dehydro-9-(3-methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat . . 28
Versuch zur Dehydrierung von 9-(4-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat 28
Zimtaldehyd + β-Naphtol 29
9-Phenyl-dibenzothioxanthanol 30
Salze des 9-Phenyl-dibenzothioxanthanols 31
9-Phenyl-dibenzothioxanthan 31
Salze des Dehydro-9-phenyl-dibenzothioxanthanols 32
9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-hydroacridin 32
Salze des 9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-acridanols 33
Dehydro-9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-arcidenium-perchlorat . . 33

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552321_0111

THEORETISCHER TEIL.

W. Dilthey und F. Quint[1]) haben gezeigt, daß meso-Aryl-dibenzoxantheniumsalze (I) sehr leicht, schon durch Einwirkung des Sonnenlichts



I II

oder durch Aluminiumchloridschmelze dehydriert werden und in Farbsalze der Formel II übergehen. Die zwischen den C-Atomen 12 und 14 erfolgende Dehydrierung hat eine Reihe merkwürdiger Eigenschaftsänderungen zur Folge.

1. Die Salzbeständigkeit nimmt zu.
2. Substantive Farbstoffeigenschaften treten auf.
3. Es zeigt sich ein erheblicher bathochromer Effekt.
4. Eingeführte auxochrome haben die stärkste Wirkung in m-Stellung des Meso-phenyl-kerns.

Die erstgenannte Zunahme der Salzbeständigkeit ist so augenfällig, daß sich Messungen erübrigen. Während das Ausgangschlorid (I) von Wasser alsbald hydrolisiert wird — sogar mit Alkohol tritt in der Hitze Zersetzung ein —, ist das dehydrierte Chlorid nicht nur in Wasser ohne Zersetzung löslich, sondern hält sogar Siedehitze in wässriger Lösung aus.

Hiermit geht das unter 2. erwähnte Auftreten substantiven Färbevermögens einher. Allerdings ist ja nicht festgestellt und wohl auch wegen der Hydrolysenunechtheit nicht feststellbar, ob dem ringoffenen Salz nicht auch substantive Eigenschaften zukommen, die vielen ß-Naphtolderivaten eigen sind. Somit kann man wohl nicht mit absoluter Sicherheit behaupten, daß hier ein substantiver Charakter neu auftritt. Man wird aber ruhig sagen können, daß er, wenn schon im offenen Chlorid vorhanden, durch die Dehydrierung wesentlich verstärkt wird. Welchen Ursachen verdanken nun diese starken substantiven Eigenschaften ihre Entstehung? Daß man sie nicht auf eine Vergrößerung der Molekel zurückführen kann, ist klar, da diese ja praktisch gleich bleibt bzw. noch um den Betrag einer H-Molekel abnimmt.

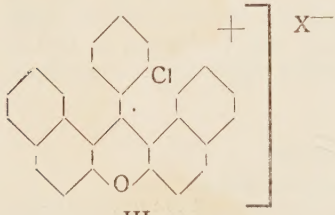
Neuerdings sind Versuche bekannt geworden[2]), die die substantiven Eienschaften mit der Länge eines Systems konjugierter Doppelbindungen

[1]) B. 69, 1575 (1936).

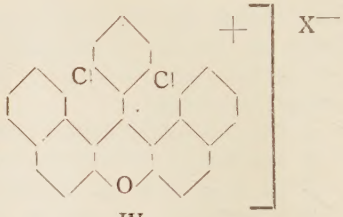
[2]) H. Krzikalla und B. Eistert, J. pr. (2) 143, 50 (1935) E. Schirm, J. pr. (2) 144, 69 (1935).

in Beziehung bringen wollen. Es galt nun zu prüfen, ob in vorliegendem Falle diese Theorie in Betracht komme. Denn es ist ja klar, daß durch die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 12 und 14, durch die zum Naphtalinringsystem noch ein solches des Anthracens und des Phenanthrens hinzukommt, ganz erheblich größere Möglichkeiten für ein langes System konjugierter Doppelbindungen auftreten, als sie in dem Ausgangsstoff vorhanden sind, ganz gleich und ganz abgesehen davon, wie man das konjugierte System anzulegen sich entschließt.

Da man nun der Ansicht war, daß Erhöhung von Salzbeständigkeit und Substantivität parellel gehen könnten, wurde erstgenannte Eigenschaft ohne Ringschluß zu steigern versucht und nachher ein solches Salz auf substantive Eigenschaften untersucht. Bekannt ist seit langem, daß o-ständige Substituenten die Salzbeständigkeit von Carbeniumsalzen erhöhen. Dies ist schon bei den Carbeniumsalzen der Fall, die durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit β-Naphtol und nachfolgender Oxydation des Xanthens der Formel (III) entstehen. Sie sind bedeutend hydrolysenechter als das nicht chlorierte Grundsalz, aber doch gegen Wasser für Färbeversuche nicht genügend beständig.



III



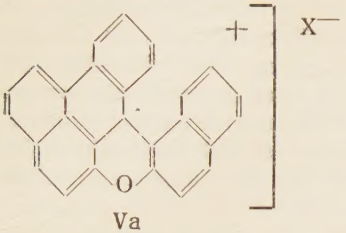
IV

Ganz anders ist dies bei dem aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd und ß-Naphtol leicht erhältlichen 13-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxantheniumsalz (IV). Dieses Salz ist außerordentlich beständig. Es kann aus heißem Wasser ohne Veränderung umkristallisiert werden, besitzt also alle Bedingungen, um als Farbstoff untersucht werden zu können. Vorversuche zeigten nun, daß er ungebeizte Baumwolle anfärbte. Um sicher zu gehen, baten wir Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A. G. Frankfurt (Main)-Höchst, den Farbstoff auf Substantivität untersuchen zu lassen. Dies geschah mit dem Resultat, daß ganz erhebliche Verwandtschaft zur Faser vorhanden ist.

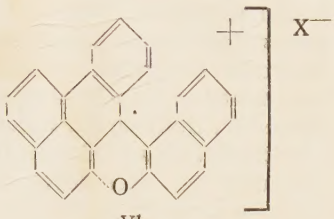
Diese gesteigerte Substantivität kann nun nicht auf der Verlängerung eines konjugierten Systems beruhen, sondern muß andere Ursachen haben. Als solche sieht man gegenwärtig nur die Erhöhung der Salzbeständigkeit durch Orthosubstitution an. Vielleicht, daß diese auch hauptsächlich für die substantiven Eigenschaften der Dehydrenium-Farbstoffe verantwortlich ist.

Anders muß es sich mit dem durch die Dehydrierung auftretenden erheblichen bathochromen Effekt verhalten, der von kreß-gelb bis veilblau geht. Hierfür kann die Orthosubstitution im 13-Phenylkern nicht verantwortlich sein, da Orthosubstituenten, auch wenn beide Orthostellen besetzt sind, keinen so wesentlichen bathochromen Effekt mit sich bringen. Als Ursache für diese Farbvertiefung kommt jedenfalls der

neue Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 entscheidend in Frage. Durch ihn entstehen neu u. a. ein Anthracen-, ein Phenanthren- und ein Benzanthron-ring. Es hat also eine erhebliche Verdichtung der Ringsysteme stattgefunden, die ja immer von einer verstärkten Lichtabsorption begleitet ist.



Va



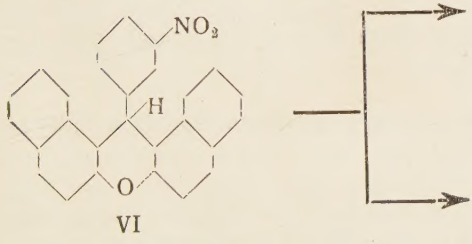
Vb

Hinzukommt, daß die neuen Ringsysteme in oxydierter Form, also als Anthrachinon- und Phenanthrenchinonsysteme (siehe z. B. die Formeln V [3]) vorliegen, deren Einfluß gegenüber den Grundkörpern auch farbvertiefend sein muß. Der scheinbare Widerspruch mit der von W. Dilthey aufgestellten Farbregel, nach der eine Erhöhung der Salzbeständigkeit mit einem hypsochromen Effekt einhergeht, erklärt sich durch die überragend starken bathochromen Momente des neuen Ringschlusses.

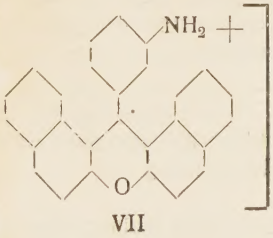
Die Wirkung der Auxochrome.

Daß es sich bei dem dehydrierenden Ringschluß wirklich um das Auftreten neuer Chromophore handelt, wird deutlich, wenn man die Wirkung von Auxochromen betrachtet, die in den Meso-phenyl-kern eingeführt werden.

Ein erster derartiger Vertreter wurde im Laboratoium von Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, Höchst, von den Herren Dr. Eckert und Dr. Hilpert durch Aluminiumchloridschmelze des meso-(m-Nitrophenyl)-dibenzoxanthans aufgefunden, eine merkwürdige Reaktion, da hierbei außer dem dehydrierenden Ringschluß und der Oxydation des Xanthans zum



VI



VII

„Schwarzes Oxydationsprodukt“

Xanthanol noch die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe erfolgte. Da hierfür der in der Molekel vorhandene Wasserstoff nicht aus-

[3]) Man könnte natürlich noch eine ganze Reihe von Formeln mit verschiedener Lage der Lückenbindungen konstruieren.

reicht, somit eine intramolekulare Reduktion allein nicht in Frage kam, mußte der überschüssig gebrauchte Wasserstoff einer zweiten Molekel entstammen. Es war daher nicht weiter auffällig, daß aus dieser Aluminiumchloridschmelze der Farbstoff nur mit etwa 50% Ausbeute anfiel, während der Rest einen schwarzen unlöslichen Rückstand bildete, der nur durch eine veilblaue Lösungsfarbe in konz. Salpetersäure oder in konz. Schwefelsäure gekennzeichnet werden konnte. Dieser schwarze Körper stellt nun ein Oxydationsprodukt des grünen Farbstoffs dar, denn es gelingt leicht, die wäßrige Lösung desselben durch Erhitzen mit Perhydrol in einen amorphen schwarz ausflockenden Stoff zu verwandeln, der ebenfalls nur in starker Salpeter- oder Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich ist und somit sehr wahrscheinlich mit dem schwarzen Rückstand bei der Aluminiumchloridschmelze identisch ist.

Der Nachweis, daß hier wirklich in der Aluminiumchloridschmelze aus der Nitroruppe eine Aminogruppe geworden ist, erfolgt auf verschiedene Weise.

1. Reduktion des aus 9-(3-Nitrophenyl)-dibenzoxantheniumchlorid durch Dehydrierung im Licht dargestellten Nitrodehydreniumfarbstoffs führte zu dem oben beschriebenen grünen Farbsalz.

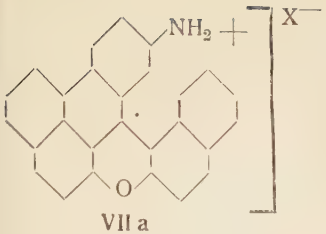
2. Dann sei festgestellt, daß der grüne Farbstoff das einsäurige Salz vorstellt. Bei Erhöhung der Säurekonzentration schlägt die Farbe in veil um — durch Salzbildung an der Aminogrüppe wird deren auxochrome Wirkung ausgeschaltet und die Salzfarbe des auxochromfreien Grundkörpers erhalten. Es ist also innerhalb des Carbeniumsalzes noch eine zweite basische Stelle vorhanden. Diese kann aber nur durch Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe entstanden sein.

3. Durch Acetylierung. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid, welches das grüne Salz zunächst grün löst, schlägt die Farbe bei eintretender Acetylierung nach veil um — die NH_2-Gruppe wird als Auxochrom ausgeschaltet.

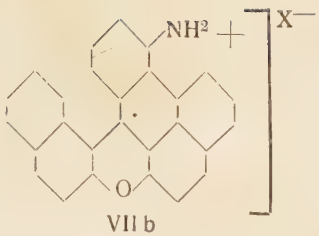
4. Derselbe Farbumschlag tritt beim Kochen des grünen Farbstoffs mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd durch Bildung der Benzal- oder Anisalverbindung ein.

5. Die Aminogruppe ist diazotierbar; das Diazoniumsalz kupplungsfähig.

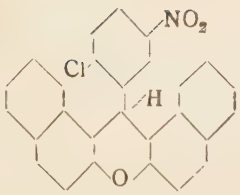
Durch diese Reaktionen wird erstens erwiesen, daß eine Aminogruppe vorhanden ist, und zweitens, daß ihr auxochrome Eigenschaften zukommen. Nicht bewiesen wird hierdurch ihre Stellung. Denn, wenn es auch zunächst wahrscheinlich ist, daß die Dehydrierung in p-Stellung zur Aminogruppe erfolgt und das grüne Chlorid die Fomel VIIa hat, so konnte sie doch auch in der o-Stellung erfolgen, was zur Formel VIIb führen müßte.



VII a



VII b

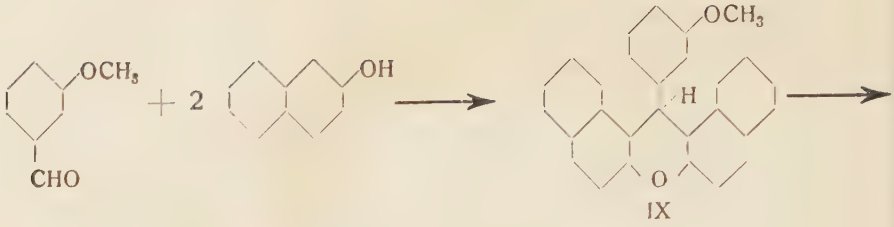


VIII

Eine Entscheidung in dieser Frage wurde durch Synthese bzw. Aluminiumchloridschmelze des Xanthans (VIII) zu führen versucht, in der Annahme, daß der Ringschluß durch HCl-Abspaltung zwischen den C-Atomen 12 und 14 statthaben würde und nach Reduktion der Nitroruppe zur Aminogruppe der grüne Farbstoff VIIa entstehen und damit seine Konstitution gesichert sein würde. Die Reaktion verlief auch durchaus nach Wunsch. HCl wurde abgespalten, denn es entstand ein im Kern chlorfreies Salz, auch war die Nitro- zur Aminogruppe reduziert worden, — aber der erhaltene Farbstoff war nicht das grüne Chlorid, sondern ein etwas blaueres Chlorid, welches, da es im übrigen die unter 1—4 aufgeführten Reaktionen gab, als ein Isomeres desselben angesehen werden mußte. Man wird also den Schluß ziehen müssen, daß eben diesem blauen Salz die Formel VIIa mit der Aminogruppe in der p-Stellung zur Ringverknüpfungsstelle, dem grünen jedoch die Formel VIIb mit o-ständiger Aminogruppe zukomme. Eine Erhärtung findet diese Entscheidung dadurch, daß ein Austausch von Sauerstoff und Wasserstoff zwischen Ortho-Substituenten auch anderwärts bekannt ist. So lagert sich zum Beispiel o-Nitrotoluol beim Kochen in Alkali in Anthranilsäure um. Dagegen ist eine solche Austauschreaktion zwischen p-Substituenten meines Wissens nicht beobachtet worden. Bei der Schmelze des Chlorsubtituierten Produktes liegt dagegen eine Zwangslage vor, so daß hier ein Ringschluß in p-Stellung zur Aminogruppe sehr wohl verständlich ist. Jedoch wird dieser Schluß unsicher durch zwei Erfahrungstatsachen: 1. Durch W. Dilthey und F. Quint[4]) ist bekannt geworden, daß o- oder p-ständige Chlor- oder NO_2-Gruppen in der $AlCl_3$-Schmelze durch H-Atome ersetzt werden können, also ohne daß Ringschluß stattzufinden braucht. Zweitens sollten die Reaktionen (1—4), die mit der Aminogruppe vorgenommen werden können, bei ortho-ständiger Aminogruppe sterisch gehindert sein, also langsamer verlaufen. Das grüne Chlorid reagiert aber in allen Fällen rascher als das blaue, also umgekehrt wie erwartet.

Durch die Auffindung des blaugrünen Isomeren wird die Feststellung der bathochromen Wirkung der Aminogruppe in m-Stellung gestärkt, da auch dieses blaugrüne Salz gegenüber dem Grundkörper entschieden tieferfarbig ist. Um jeden Zweifel auszuschließen — es könnte eine Eigentümlichkeit der NH_2-Gruppe vorliegen —, wurde entsprechend der Formelreihe IX bis X eine Methoxygruppe in der m-Stellung eingeführt und ihre Wirkung auf die Farbe untersucht. Sie war entschieden batho-

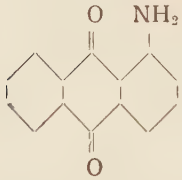
[4]) B. 69, 1575 (1936).



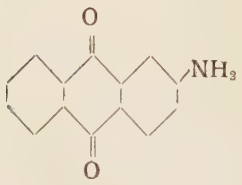
chrom gegenüber dem Grundkörper. Daß es sich hier nicht um einen scheinbaren, sondern um einen echten bathochromen Effekt handelt, ergab sich aus spektographischen Photoaufnahmen, deren Zustandekommen ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. E. Hertel verdanke und die weiter unten ausführlich beschrieben sind.

Um die Ursache der starken Auxochromwirkung in m-Stellung zu erkennen, empfiehlt es sich, einen Blick auf die Farbe von Amino-anthrachinonen bezw. -phenanthrenchinonen zu werfen.

1-Amino-anthrachinon, rubinrote Nadeln, in Lösung rot-gelb [5]),

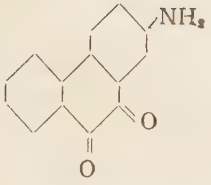


2-Amino-anthrachinon, rote Nadeln, in Lösung rot [6]),

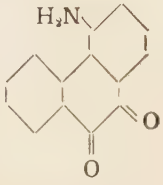


[5]) Körner, B. 15, 1790 (1882).
[6]) v. Preger ger., B. 12, 1567 (1879).

2-Amino-phenanthrenchinon, schwarz-violette Nadeln [7]),

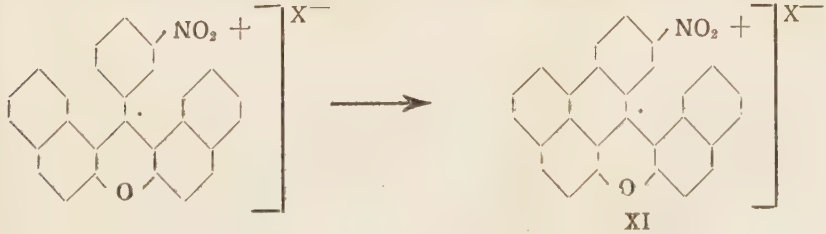


4-Amino-phenanthrenchinon, schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenglanz [8]),



Gegenüber dem Grundkörper, der gelb bzw. gelborange ist, hat eine wesentliche Farbvertiefung stattgefunden. Da die Dehydrenium-Farbstoffe, wie weiter oben schon gesagt ist, eine Phenanthrenchinon- und ein Anthrachinonskelett enthalten, ist es möglich, durch diese Analogien den bathochromen Einfluß der m-Substitution verständlicher zu machen. Dehydreniumfarbstoffe sind vom chemischen Standpunkt aus als Triarylcarbeniumsalze zu betrachten, farbchemisch jedoch kommt ein neuer Chromophor hinzu. Da die Einführung einer Aminogruppe in 2,4-Stellung des Phenanthrenchinons — dies sind die entsprechenden Stellen in den Dehydrenium-farbstoffen — eine stärkere bathochrome Wirkung auszuüben scheint als in den entsprechenden Stellen des Anthrachinons, möchte man einer Formel Vb (s. S. 3), die ein Phenanthrenchinonskelett hervortreten läßt, den Vorzug geben.

Um über die Wirkung eines negativierenden Auxochroms in der m-Stellung des m-Phenylkerns Aufschluß zu erhalten, wurde durch Belichtung des m-(m-Nitrophenyl)-dibenzoxantheniumperchlorats Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 herbeigeführt, ohne daß wie bei der Aluminiumchloridschmelze eine Reduktion der Nitrogruppe einhergeht.



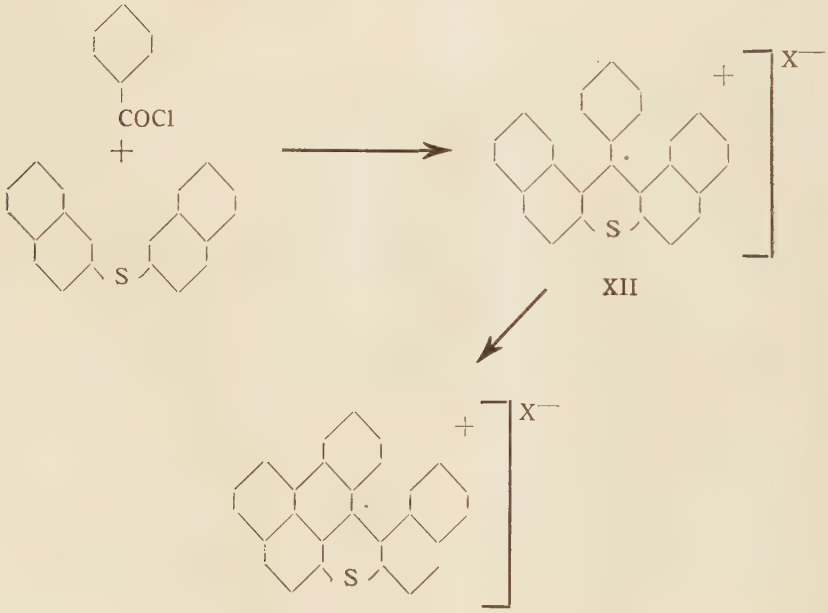
XI

[7]) A. Werner, A. 321, 248 (1902).
[8]) J. Schmidt und O. Scheirer, B. 44, 741 (1911).

Das entstandene Farbsalz XI besitzt in Lösung violett-blaue Farbe. Ein echter bathochromer Effekt liegt aber hier, wie weiter unten ausgeführt wird, nicht vor.

Über die Wirkung eines positivierenden Auxochroms in der p-Stellung des m-Phenylkerns kann bis jetzt nichts ausgesagt werden, da in p-Stellung substituierte m-Aryl-dibenzoxantheniumsalze sich allen Versuchen, einen Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 herbeizuführen, widersetzten. W. Dilthey und O. Dornheim [9]) versuchten, bei ähnlich gebauten Verbindung, nämlich in der Reihe der 2-Phenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-5,6-(1,2-naphto)-pyreniumsalze, auch vergebens, einen Ringschluß durch Belichtung zu erzielen.

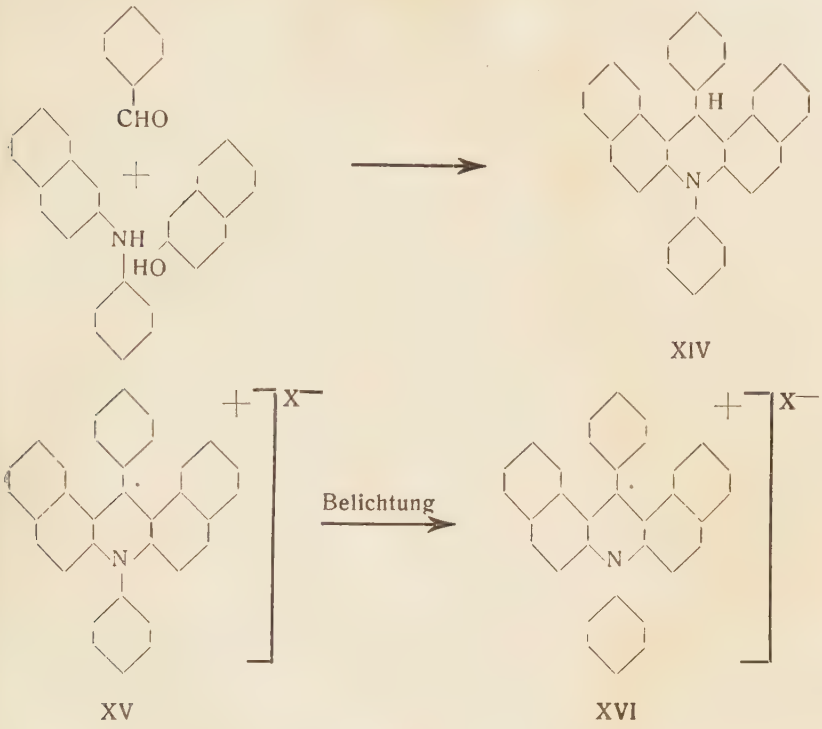
Hingegen gelang es, die Reaktion auf verschiedene Ringisologen des m-Aryl-dibenzoxanthans zu übertragen.



Es konnte unter Abweichung vom üblichen Reaktionsschema nach Formelreihe XII bis XIII ein m-Phenyl-dibenzothio-xantheniumsalz synthetisiert werden, das durch Belichtung in den Dehydreniumfarbstoff XIII übergeht. Außer einem schwach bathochromen Effekt ist eine Eigenschaftsveränderung gegenüber dem O-Isologen bei allen diesen Verbindungen kaum festzustellen.

[9]) O. Dornheim, Diss. Bonn 1937.

Der Ersatz des Sauerstoffs im Pyranring durch N-C_6H_5, also der Übergang in die Reihe der Acrideniumfarbstoffe gelang nach dem Reaktionsschema XIV—XVI:



Neben einem stark hypsochromen Effekt hat der Stickstoffringschluß eine wesentliche Steigerung der Basizität des Farbsalzes XV zur Folge. Belichtung bewirkt auch bei ihm eine Dehydrierung. Der entstehende Farbstoff XVI besitzt in Lösung bei Durchsicht eine schwach veil-rote Farbe, die in der Aufsicht von einer sehr starken gelb-grünen Fluoreszenz überdeckt wird.

Absorptionsspektren von Dehydreniumfarbstoffen [10]).

Technische Durchführung der Messungen:

Zur Messung wurden Lösungen der Farbsalze in Essigsäureanhydrid und, soweit die Chloride vorlagen, in Wasser angewandt. Da bei nur einer Konzentration zur Ausmessung des ganzen Spektrums und zur Erfassung des Maximums der Absorption eine Reduktion der Schichtdicken auf 0,1 cm nötig gewesen wäre, wurde immer mit zwei Lösungen, mit einer

[10]) Für die Durchführung der optischen Messungen bin ich Herrn Prof. Dr. E. Hertel, Bonn, zu Dank verpflichtet.

0,00025 normalen und einer auf das Zehnfache verdünnten Lösung gearbeitet. Diese Arbeitsweise war statthaft, da sich die Spektren der 1 cm dicken der verdünnten und der 10 cm dicken der konzentrierteren Lösung deckten; die Lichtabsorption der Lösungen also dem Beerschen Gesetz folgte. Die durch ein Strichgitter erzeugten Spektren wurden schließlich auf gut durchsensibilisierten Platten photographiert.

Allgemeiner Charakter der Absorption:

Die Absorption der Dehydrenium-Farbstoffe besteht im sichtbaren Gebiet aus mehreren in ihrer Intensität sehr unterschiedlichen Banden. Meistens sind es zwei, in einem Fall sogar drei. Das ist bemerkenswert, da im allgemeinen Farbstoffe mit einer auxochromen Gruppe nur ein Maximum im Sichtbaren besitzen. Die Farbsalze der m-Aryl-dibenzoxanthenium-salze zeigen einen wesentlich einfacheren Verlauf der Absorptionskurve, die nur ein Maximum hat.

Einfluß der Auxochrome auf die Absorption, Tafel I:

In der m-Stellung des ms-Phenylkerns stehende positivierende Auxochrome ($-OCH_3$, $-NH_2$) verschieben die starke Absorptionsbande nach längeren Wellen, rufen also einen bathochromen Effekt hervor. An der Lage der schwachen Bande ändern sie hingegen nichts. Darüber hinaus macht sich aber auch eine Verbreiterung der Banden bemerkbar.

Komplizierter ist die Wirkung eines negativierenden Auxochroms in der m-Stellung des ms-Phenylkerns. Die starke Bande wird unter seinem Einfluß um ein Geringes nach kürzeren Wellen verschoben. Die schwache Bande bleibt auch hier an derselben Stelle. Da aber im Rot, etwa bei 690 mμ, eine neue Absorption eintritt und weiter die Absorptionskurve wesentlich abgeflacht wird, resultiert im ganzen auch hier ein bathochromer Effekt. Dem Farbstoff ist ein Blau eigen, das infolge der Abflachung der Absorptionskurve weniger spektralrein ist, als das des Farbstoffs mit einer Methoxy-gruppe an der gleichen Stelle.

Ein in der p-Stellung des ms-Phenylkerns befindliches Cl-Atom hat nur sehr geringe Wirkung. Bei sonst vollkommen gleichem Charakter der Absorption ist eine nur geringe Verschiebung der starken Bande nach kürzeren Wellen eingetreten.

Absorption der Ringisologen, Tafel II:

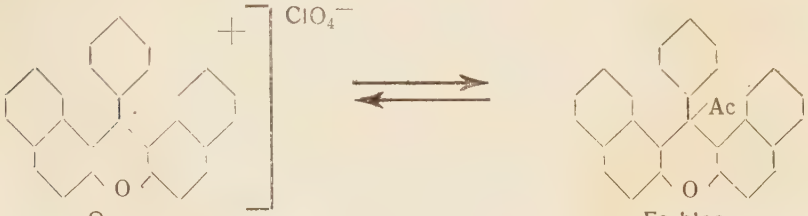
Beim Ersatz des Sauerstoffs des Pyranrings durch Schwefel erhielten wir einen blauen Farbstoff. Die Absorptionskurve zeigt uns, daß es sich hier um einen echten bathochromen Effekt handelt. Da beide Banden um einen gleichen Betrag nach längeren Wellen verschoben sind. Ringschluß durch N-R hat neben einer stark hypsochromen Wirkung eine Änderung des Absorptionscharakters zur Folge. Die Kurve verläuft bedeutend steiler und zeigt an einem Ast einen treppenförmigen Abfall, der auf eine Ineinanderschachtelung mehrerer Banden schließen läßt.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption, Tafel III:

Die Lösung der Chloride der Dehydreniumfarbstoffe zeigt in Wasser ganz allgemein eine tiefere Farbe als die ihrer Perchlorate in Essigsäureanhydrid. In einem Fall, nämlich beim ms-Phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat und -chlorid wurden beide Spektren vermessen. Hierbei zeigte sich, daß eine Verschiebung der Maxima nicht stattfindet, sondern in Wasser die Absorptionskurve flacher ist und der Abfall der Kurve nach längeren Wellen hin weniger steil ist, so daß in größeren Schichtdicken die Absorption weiter ins Rot hineinreicht.

Absorptionsspektren von ms-Aryl-dibenzoxantheniumsalzen, Tafel IV:

Bei der Aufnahme von Spektren der ms-Aryl-dibenzoxanthenium-salze traten Schwierigkeiten auf. Beim Verdünnen der 0,0001 n Lösung der Salze in Essigsäureanhydrid oder in Essigsäure trat, wahrscheinlich infolge Esterbildung am Kohlenstoff Chromophor, entsprechend untenstehender Formulierung, Ausbleichung der Lösung ein. Durch einen Tropfen 70%iger Perchlorsäure auf 50 ccm der Lösung konnte der Vorgang jedoch rückgängig gemacht werden.

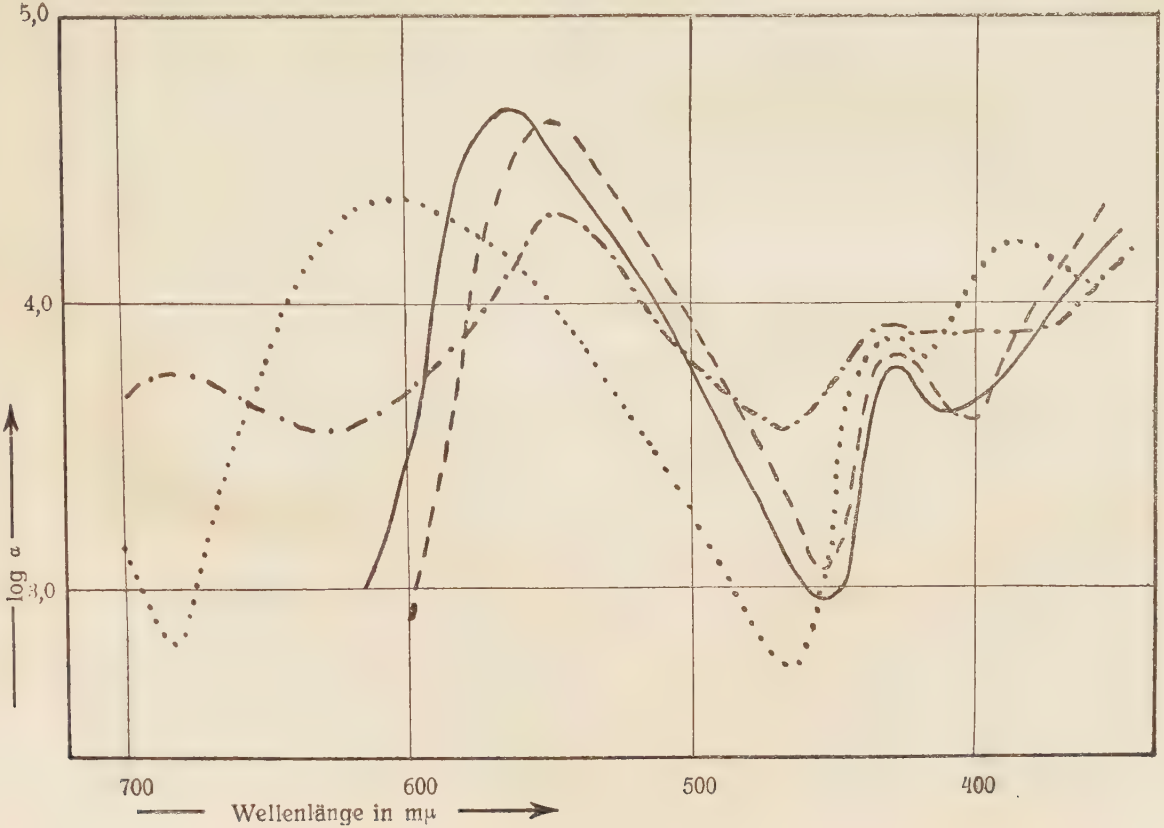


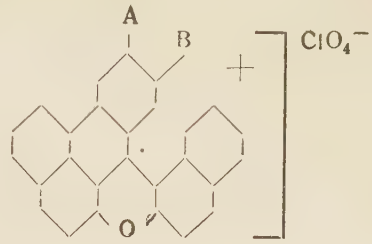
Orange — Farblos

Ac = Acetatrest

Die spektrale Vermessung einer solchen Lösung zeigte aber, daß die auf das 10-fache verdünnte Lösung farbstärker war, als der Verdünnung entsprochen hätte. Zunächst wurde natürlich angenommen, daß hier ein Verdünnungseffekt vorliege, derart, daß die Dissoziation mit der Verdünnung zunehme. Eine genauere Untersuchung des Phänomens bestätigte diese Ansicht aber nicht. Vielmehr erfolgt während der Aufnahme, die 20—30 Min. dauert und währenddem die Lösung von einer starken Lichtquelle bestrahlt wird, eine Umsetzung des ms-Aryl-dibenzoxanthenium-salzes zum Dehydreniumfarbstoff. Da dieser aber stärker und bei anderen Wellenlängen absorbiert, ist die scheinbare Zunahme der Farbintensität erklärlich. Bei der konzentrierteren Lösung tritt dieser Belichtungseffekt infolge der starken Absorption nicht in Erscheinung.

Tafel I.





——— A = H, B = H.

– – – – A = Cl, B = H.

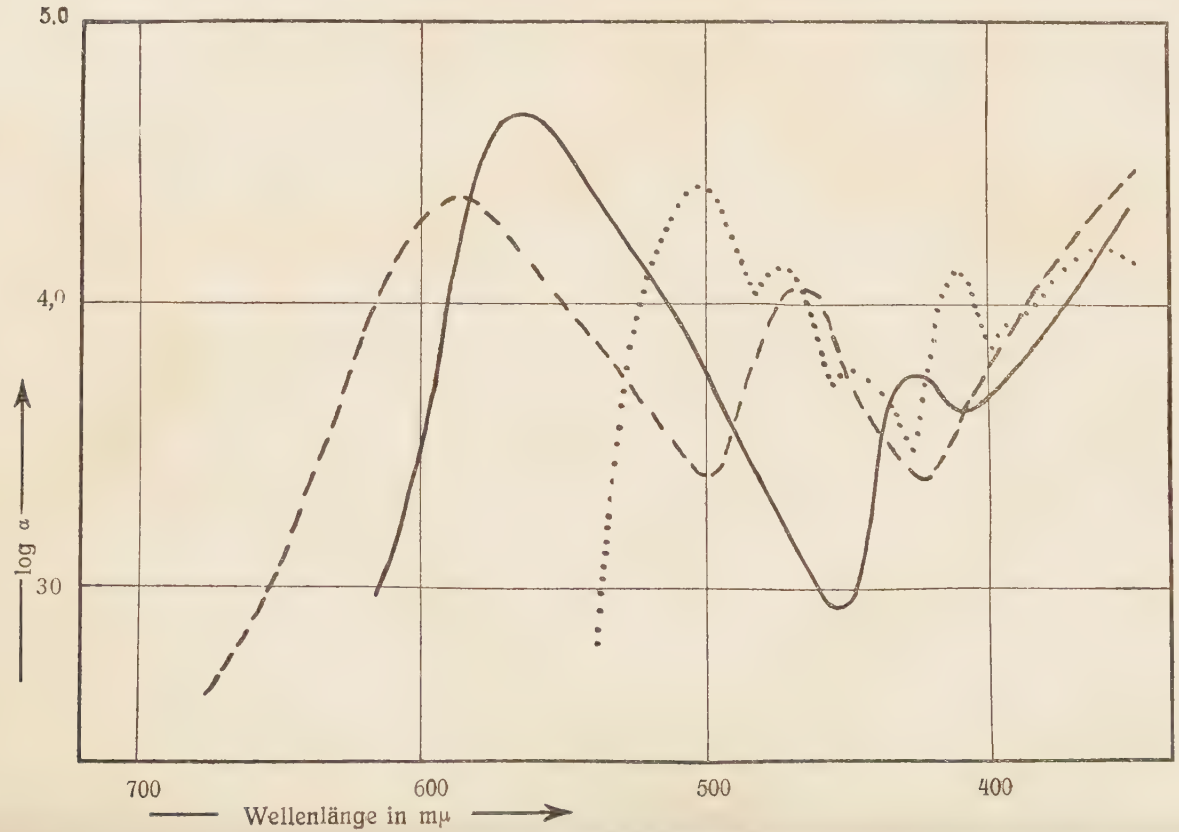
. . . . . A = H, B = OCH_3.

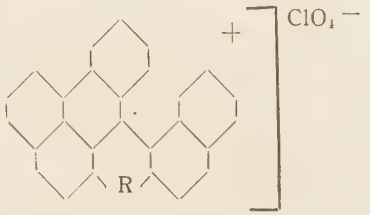
— · — · — A = H, B = NO_2.

Lösungsmittel:

Eg.-anhydrid

Tafel II.





——— R = O.

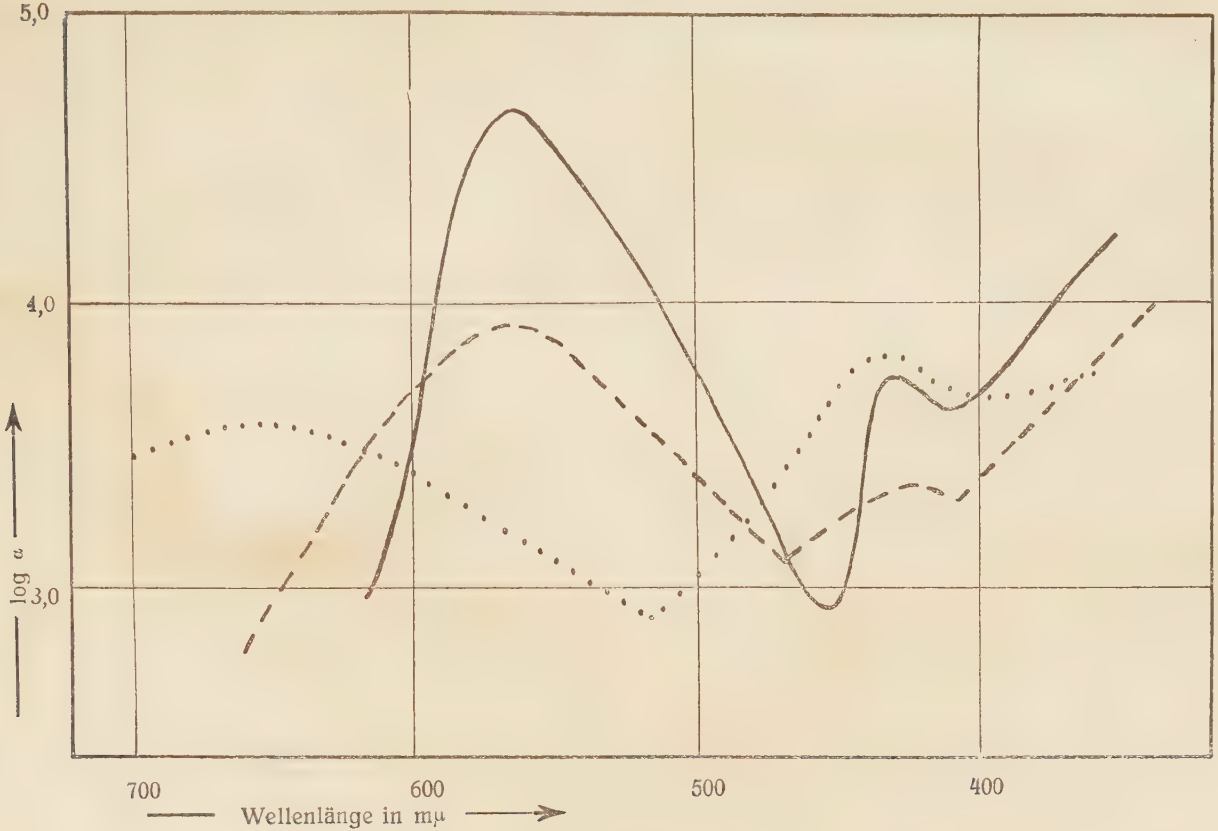
– – – – R = S.

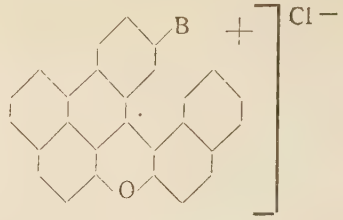
. . . . . R = N-C_6H_5.

Lösungsmittel:

Eg.-anhydrid.

Tafel III.





– – – – B = H.

. . . . . B = NH_2.

Lösungsmittel:

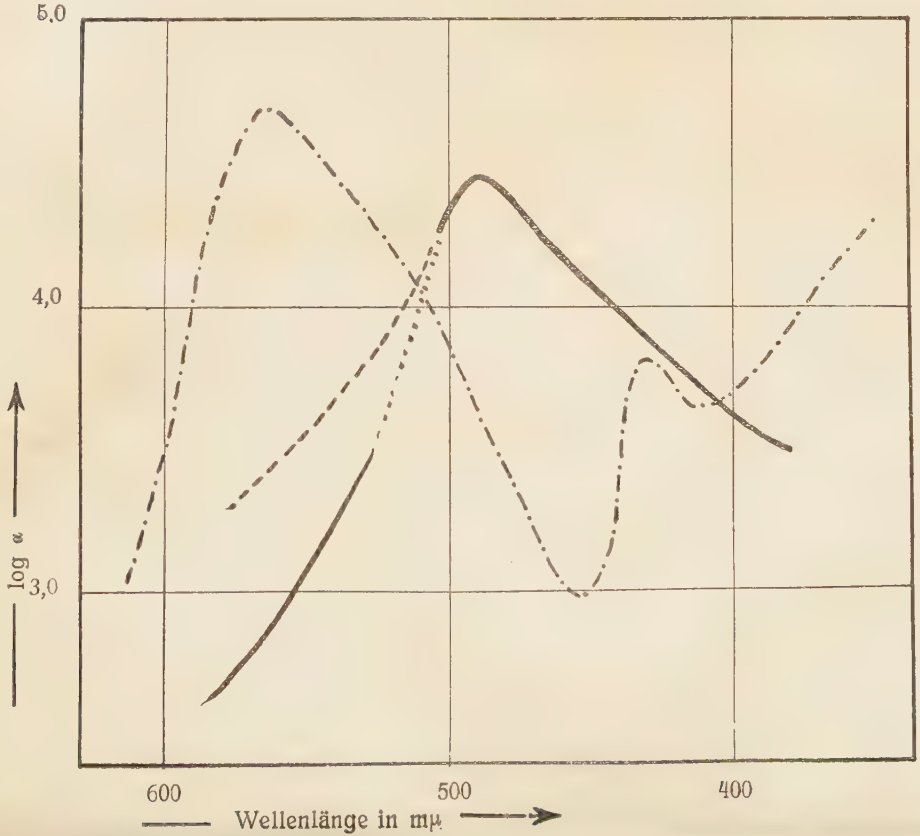
Wasser

——— B = H.

aber Perchlorat in

Eg.-anhydrid gelöst

Tafel IV.



9-Phenyl-dibenzoxantheniumperchlorat.

Formel I, Seite 1.

——— gemessene Werte.

– · – – – gemessene, aber durch Belichtung verschobene Werte.

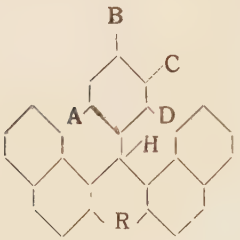
. . . . . wahrscheinlicher Kurvenverlauf bei Ausschluß des Belichtungseffekts.

— · — · — Dehydro-9-phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat.

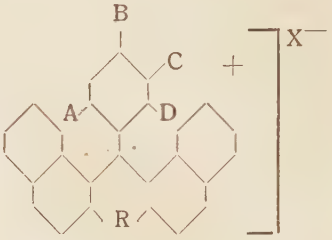
Formel II, Seite 1.

EXPERIMENTELLER TEIL.

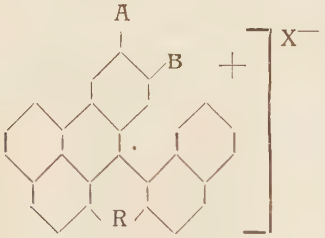
Den in Folgendem beschriebenen Verbindungen liegt meist das Kohlenstoffskelett des 9-Phenyldibenzoxanthans zu Grunde. Eine eindeutige Formulierung der im praktischen Teil der Arbeit beschriebenen Verbindungen kann deshalb durch Hinweisen auf die Formeln XVII, XVIII und XIX gegeben werden.



XVII



XVIII



XIX

Bei der Synthese von meso-Phenyl-dibenzoxanthanen wird meist von Benzaldehyden ausgegangen, die sich in Eisessig unter der katalytischen Wirkung starker Säuren glatt mit 2 Mol. β-Naphtol kondensieren, wobei zugleich in sekundärer Reaktion durch Wasseraustritt zwischen den OH-Gruppen des Naphtols der Pyranring geschlossen wird. In ebenso glatter und einfacher Weise reagiert Benzalchlorid, jedoch ohne die Anwesenheit von Säure, wie folgender Versuch zeigt, mit β-Naphtol.

m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan aus Benzalchlorid und β-Naphtol.

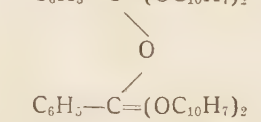
8 gr Benzalchlorid und 15 gr β-Naphtol (Molv. 1 : 2) werden gemischt und die Mischung auf dem Wasserbad unter Umrühren erwärmt, wobei HCl-Gas entweicht und die Masse gegen Ende der Reaktion erstarrt. Erhalten 18,0 gr 97% der Theorie. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan, das aus Benzaldehyd und β-Naphtol erhalten worden war, zeigt keine Depression.

Man kann auch durch einstündiges Kochen in äthylalkoholischer Lösung die Kondensation vornehmen.

Bei einer Übertragung dieser Reaktion auf das Benzotrichlorid müßten Xantheniumsalze erhalten werden. Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß diese Reaktion in anderer Richtung verläuft. Nicht das α-ständige H-Atom des β-Naphtols tritt mit einem Chloratom des Benzotrichlorids aus, wie beim Benzalchlorid, sondern die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen erweisen sich in diesem Fall, wie der folgende Versuch wahrscheinlich macht, als reaktionsfähiger.

O. Doebner [11]) ließ Benzotrichlorid auf β-Naphtol im Molv. 1 : 2 ohne Lösungsmittel unter Erhitzen auf dem Wasserbad aufeinander einwirken. Er erhielt einen farblosen Körper, der über 350° schmelzen soll, in Alkohol und Benzol fast unlöslich ist und mit conc. Schwefelsäure keine Halochromie gibt, vielmehr von ihr in Benzoesäure und β-Naphtol zerlegt wird. Doebner faßt ihn auf Grund seiner Analysen und dieser Eigenschaften als das Anhydrid eines Orthobenzoesäure-β-naphtylesters auf (Formel XX).

XX

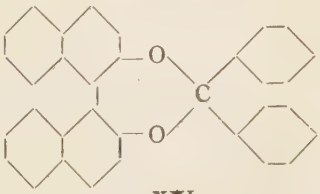


Ich wiederholte den Doebnerschen Versuch und erhielt einen Körper mit den beschriebenen Eigenschaften. Eine Differenz in den Schmelzpunkten — ich finde 335° — liegt darin begründet, daß der Doebnersche Wert geschätzt ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Analyse ergaben:

0,117,4 gr Subst., 15,214 gr Phenanthren, K = 12,0 d = 0,117°, 0,114°.
M — Ber. für $C_{54}H_{38}O_5$ 766,3, Gef. 792, 813
38,21 mgr Subst.: 118,38 mgr CO_2, 17,58 mgr H_2O
$C_{54}H_{38}O_5$ Ber. C — 84,57, H — 5,00
Gef. 84,49, 5,15

Durch die vorstehenden Untersuchungen wurden also keine Argumente gegen die Doebnersche Auffassung gefunden.

Eine gewisse Bestätigung für die Doebnersche Formulierung kann man im folgenden Versuch sehen, in dem auch die H-Atome der Hydroxylgruppe mit beweglichen Chloratomen reagieren und aus Dinaphtol und Benzophenondichlorid sich zweifellos ein Ketonacetal, das Benzo-phenon-*a,a'*-di-naphtol-*β,β'*-acetal, bildet (Formel XXI).



XXI

[11]) O. Doebner, Ann. 257, 59 (1890).

2,8 gr Dinaphtol und 2,4 gr Benzophenondichlorid (Molv. 1 : 1) werden gemischt und die Mischung in einem offenen Kolben im Ölbad auf 130° erhitzt, wobei HCl-Gasentwicklung eintrat. Nachdem die Temperatur ½ Stunde auf 145—150° gehalten worden ist, läßt man erkalten. Das erstarrte harzähnliche Reaktionsprodukt wird in Aceton aufgenommen, aus dem sich innerhalb eines Tages schwach gelbe Kristalle ausscheiden. Erhalten 2,2 gr. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 238°.

Die Substanz ist unlöslich in starker Natronlauge, in Alkohol und in Ligroin. Sie löst sich in Toluol, schwerer in Benzol. Mit conc. Schwefelsäure gibt sie keine Halochromie.

4,932 mgr Subst.: 15,930 mgr CO_2; 2,220 mgr H_2O [12])

$C_{33}H_{22}O_2$ Ber. C — 87,96, H — 4,97

M = 450,2 Gef. 88,08, 5,04

Molekulargewichtsbestimmung:

91,0, 200,3 mgr Subst., 25,53 gr Benzol, K — 5,1, d — 0,427°, 0,930°

M — Ber. für $C_{33}H_{22}O_2$ 450,2, Gef. 425, 430.

P. Scheidt [13]), der unter den gleichen Versuchsbedingungen 1 Mol. Dinaphtol auf 2 Mol. Benzophenondichlorid einwirken ließ, erhielt denselben Körper. Auch in Gegenwart von $AlCl_3$ verläuft die Reaktion in derselben Richtung.

Kondensation von Benzotrichlorid und β-Naphtol in Aethanol.

4 gr Benzotrichlorid und 8 gr β-Naphtol werden in 75 ccm Aethylalkohol gelöst und die Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der noch warmen Lösung fällt ein farbloser, kristalliner Körper aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 189° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-dibenzoxanthen zeigt keine Depression. Das Benzotrichlorid muß also durch den Alkohol zum Benzalchlorid reduziert worden sein, das dann seinerseits mit β-Naphtol in Reaktion trat.

Bei der Frage, welche Stellen des β-Naphtols bei der Kondensation mit Benzaldehyden oder Benzalchlorid in Reaktion treten, brauchen wir nur auf die α- und die β'-Stellung des die OH-Gruppe tragenden Benzolkerns des β-Naphtols einen Verdacht zu hegen, da andere Stellen, wegen des in sekundärer Reaktion sich bildenden Pyranrings, von vornherein ausscheiden. Einen Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, daß der Eingriff in α-Stellung erfolgt, kann der negative Verlauf der folgenden Versuche geben.

1. Versuch: 4 gr Benzalchlorid und 8,5 gr 2-Oxy-1-naphtoesäure werden vermischt und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. Es tritt keine Reaktion ein. (Benzalchlorid und β-Naphtol reagieren unter diesen Bedingungen). Erhitzt man dagegen auf dem Ölbad auf die Schmelztemperatur der Oxynaphtoesäure, bei der diese ihre Carboxylgruppe abspaltet, so tritt lebhafte HCl-und CO_2-Entwicklung ein, wonach die Masse erstarrt. Als Reaktionsprodukt erhält man m-Phenyl-dibenzoxanthan.

2. Versuch: Eine Mischung von 1,4 gr Benzalchlorid und 3,7 gr α-Brom-β-Naphtol konnte bei einer Steigerung der Temperatur auf 130° nicht zur Reaktion gebracht werden. Höher wie auf 130° durfte mit der

[12]) Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

[13]) Privatmitteilung.

Temperatur nicht gegangen werden, da sich sonst das α-Brom-β-Naphtol zersetzt.

9(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan.

(Formel XVII, Seite 16, B und C = H, A und D = Cl, R = O.)

3 gr 2,6-Dichlorbenzaldehyd und 4,9 gr β-Naphtol (Molv. 1 : 2) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm einer 30%igen Lösung von HBr in Eisessig versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein farbloser, kristalliner Körper abgeschieden. Die Kondensation verläuft innerhalb von 24 Stunden auch bei Zimmertemperatur. Man kann unter sonst gleichen Bedingungen die Kondensation auch durch Sättigen der Lösung mit HCl-Gas herbeiführen.

Erhalten: 6,5 gr; 88% der Theorie. Der Körper ist unlöslich in verd. NaOH und in Alkohol. Er löst sich in Benzol, in Ligroin und schwerer in Eisessig. Gegen kalte conc. Schwefelsäure ist er beständig. Sein Schmelzpunkt liegt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 264°—265°.

Analyse [14]):

105,9 mgr Subst. gaben: 295,5 mgr CO_2, 34,8 mgr H_2O
121,2 mgr „ „ : 81,6 mgr AgCl

$C_{27}H_{16}OCl_2$	Ber.	75,88% C,	3,77% H,	16,60% Cl
	Gef.	76,10% C,	3,67% H,	16,64% Cl.

Salze des 9(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthenols.

(Formel XVIII, Seite 16, B und C = H, A und D = Cl, R = O.)

1. Chlorid (Oxydation des Methankörpers).

4 gr des Methankörpers werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 1,2 gr (0,5 Mol. Überschuß) Braunstein versetzt. Leitet man nun in die siedende Lösung HCl-Gas ein, so färbt sich die Lösung rot und nach einigen Min. beginnt sich das Oxydationsprodukt in Form seines gut kristallisierenden Chlorids abzuscheiden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Chlorid bildet gut ausgebildete prismatische Kristalle, die sich in Aceton, in Alkohol, in Eisessig und in Wasser mit roter Farbe lösen. Die wäßrige Lösung zeigt auch beim Erhitzen auf die Siedetemperatur keine Veränderung.

Perchlorat:

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat als amorpher, roter Niederschlag aus. Bei vorsichtiger Zugabe der Säure gelingt es jedoch, das Salz sofort in kristalliner Form, nämlich als feine, rote Nädelchen zu erhalten. Das Salz wird aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkristallisiert. Um ein Produkt zu erhalten, das richtige Analysenwerte gibt, muß man die Mutterlauge sehr langsam erkalten lassen. Es kommt so in roten Stäbchen heraus, die bei 290°—295° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

105,8 mgr Subst. gaben: 86,8 mgr AgCl

$C_{27}H_{15}O_5Cl_3$	Ber.	20,24% Cl;	Gef. 20,31% Cl.

[14]) C-H-Bestimmung: cand. chem. K. Hess.

Farbreaktion der Salze mit Alkali.

Die Lösung der Salze des 9(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenols in Pyridin färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen verd. NaOH oder methylalk. Kali tiefgrün. Mit Ammoniak oder mit Aminen in Pyridin tritt diese Farbreaktion nicht ein.

Nitrierung von m(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthan.

2 gr des Pyranderivats werden in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) aufgeschlämmt und die Mischung unter öfterem Aufrühren auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nitrose Gase entweichen und die Lösung sich rot färbt. Nachdem der Körper nach etwa 2 Stunden in Lösung gegangen ist, wird die erkaltete Lösung mit Äther überschichtet und mäßig stark turbiniert. Es fällt ein roter, kristalliner Körper, das Nitrat des nitrierten Produktes, aus. Erhalten 1,2 gr.

Durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Perchlorsäure gewinnt man ein Perchlorat, das sich durch fraktionierte Kristallisation in zwei Stoffe zerlegen läßt.

1. Orangefarbene Blättchen vom Smp. 308°—312°. Lösen sich in Eisessig mit orange-gelber Farbe.

10,691 mgr Subst. gaben: 0,420 ccm N_2 (13°, 759 mm)

$C_{27}H_{13}O_9N_2Cl_3$ Ber. 4,55% N; Gef. 4,68% N.

2. Gelbe Blättchen vom Smp. 275°—280°. Lösen sich in Eisessig mit gelber Farbe.

11,641 mgr Subst. gaben: 0,613 ccm N_2 (13°, 757 mm)

$C_{27}H_{12}O_{11}N_3Cl_3$ Ber. 6,36% N; Gef. 6,26% N.

Die Salze lösen sich in Pyridin mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Natriummethylat schlägt die Farbe in Rot um.

Die Stellung der Nitrogruppen ist ungewiß. Man geht aber wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß sie an die Naphtalinkerne herangetreten sind. O. Dischendorfer [15]) erhielt bei der Nitrierung des Grundkörpers ebenfalls di- und trinitrierte Produkte, bei denen er bezüglich der Stellung der Nitrogruppen dieselbe Annahme machte.

Chlorid der 2,6-Dichlorbenzoesäure.

50 gr Dichlorbenzaldehyd werden in einem Rundkolben auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze ein mäßig starker Strom von Chlorgas eingeleitet, während die Reaktionsmischung von einer 700 Watt Nitraphot-Lampe bestrahlt wird. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so daß ein weiteres Erhitzen unnötig ist. Das Säurechlorid wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 126°—128° bei 18 mm. Erhalten 38 gr, 58%. Von Cohen und Briggs [16]) ist ein Sdp. von 142°—143° / 21 mm angegeben. Zur Klärung wurde das Amid der Säure dargestellt, für das ich einen Sp. von 198° fand, während er von R. Schultz [17]) mit 166° angegeben ist. Eine Analyse des Amids ergab:

47,64 mgr Subst.: 76,86 mgr CO_2, 12,38 mgr H_2O

8,33 mgr „ : 0,530 ccm N (22°, 743 mm)

[15]) O. Dischendorfer, Monatsh. 50, 16 (1929).
[16]) Soc. 83, 1214 (1903).
[17]) A. 187, 273 (1877).

$C_7H_5OCl_2N$	Ber. 44,23% C,	2,63% H,	7,37% N
M = 190	Gef. 44,00% C,	2,91% H,	7,47% N.

Ich durfte also annehmen, trotz den beiden Differenzen das gewünschte Produkt in Händen zu haben, zumal ich auch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation des Aldehyds zur Säure und nachfolgender Behandlung dieser Säure mit Thionylchlorid zum selben Produkt kam.

Die Darstellung aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd durch Chlorierung wurde von cand. chem. Helmut Wetzler wiederholt. Die Hauptfraktion seines Produktes ging bei 123°—125° bei 13,5 mm über.

Versuche zur Kondensation von 2,6-Dichlorbenzaldehyd mit β,β'-Dinaphthyläther oder β,β'-Dinaphtylsulfid.

1 gr Dichlorbenzaldehyd und 1,5 gr bzw. 1,6 gr Äther wurden in Eisessig gelöst und 5 ccm 20%iger HBr in Eisessig zugesetzt. Die Mischung wurde zunächst 12 Stunden auf dem Wasserbad, dann 4 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es trat in beiden Fällen keine Kondensation ein.

Ebenso konnte durch Verschmelzen der beiden Komponenten die gewünschte Reaktion nicht erzielt werden.

Versuche zur Kondensation von 2,6-Dichlor-benzoylchlorid mit β,β'-Dinaphtyläther oder β,β'-Dinaphtylsulfid.

Es wurde versucht, Kondensation durch 4stündiges Kochen in Eisessig herbeizuführen. Auch ein Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure war ohne Erfolg. Dinaphtyläther oder Dinaphtylsulfid wurden zurückerhalten.

Beim Verschmelzen der beiden Komponenten trat ebenfalls keine Reaktion ein. Ausgangsprodukte wurden zurückerhalten.

2,6-Dichlor-benzoylchlorid+β,β'-Dinaphtyläther+Aluminiumchlorid.

4 gr Äther und 3,1 gr Chlorid werden in 50 ccm CS_2 gelöst. In diese Lösung trägt man in der Kälte 4 gr Aluminiumchlorid ein. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbad tritt unter HCl-Entwicklung Reaktion ein. Der Rückstand wird mit Wasser, mit dem er nur träge reagiert, zersetzt, mit verd. HCl und dann mit verd. NaOH ausgekocht. Man erhält ein sprödes, rotes Harz, das sich nicht umkristallisieren läßt. Halochromie mit conc. Schwefelsäure: gelb.

2,6-Dichlor-benzoylchlorid und β,β'-Dinaphtylsulfid und Aluminiumchlorid.

4 gr Thioäther, 3,1 gr Chlorid und 4 gr Aluminiumchlorid wurden mit 50 ccm CS_2 vermischt und wie im vorhergehenden Versuch zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise aufgearbeitet.

Erhalten wurden 6,7 gr. eines spröden Harzes, dessen Halochromie mit conc. Schwefelsäure rot war. Weitere Reinigung war erfolglos.

2,6-Dichlorbenzaldehyd + Thionaphtol.

3 gr Aldehyd und 5,5 gr β-Thionaphtol (Molv. 1:2) wurden unter Erhitzen in Eisessig gelöst und mit 10 ccm 20%iger HBr in Eisesig versetzt. Nach einigen Minuten begann sich ein farbloses Öl abzuscheiden, das 24 Stunden später erstarrt war, während aus der erkalteten Lösung ebenfalls Kondensationsprodukt in kristalliner Form ausgefallen war. Erhalten 7,2 gr.

Aus Ligroin umkrist. Smp. 94°—95°.

Die Substanz gibt mit conc. Schwefelsäure nach einigen Minuten eine rote Farbe, die aber nur wenige Stunden beständig ist.

Die Analysen ergaben:

59,01 mgr Subst. gaben 147,57 mgr CO_2, 21,20 mgr H_2O

134,2 mgr Subst. gaben 133,4 mgr. $BaSO_4$

$C_{27}H_{18}S_2Cl_2$ Ber. 67,91% C 3,80% H 13,44% S

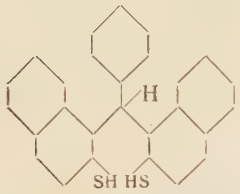
Gef. 68,17% C 4,02% H 13,62% S

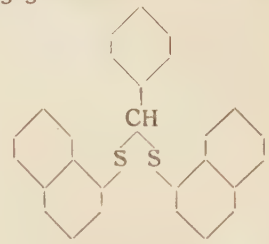
Molekulargewichtsbestimmung:

10,12 mgr Subst. gaben in 188,0 mgr Campher (K=40) eine Depression von 4,4°.

$C_{27}H_{18}Cl_2S_2$ Ber. M — 477, Gef. M — 489.

Zwischen den untenstehenden Formeln, die beiden den Ergebnissen der Analyse gerecht werden, wurde keine Entscheidung getroffen.





2,6-Dichlor-5-nitro-benzaldehyd + β-Naphtol.

8 gr Aldehyd und 10,6 gr β-Naphtol (Molv. 1:2) werden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur wird in diese Lösung 2 Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Nach 12 Stunden hat sich das Kondensationsprodukt in kristalliner Form ausgeschieden. Bei Verwendung von HBr als Kondensationsmittel erhält man ein nicht kristallines Produkt. Erhalten 12 gr eines schwach gelben Körpers, der aus Eisessig umkristallisiert bei 240°—245° unter Zersetzung schmilzt. In conc. Schwefelsäure färbt er sich in ganz kurzer Zeit rot.

Die Analysen stimmen aber nicht auf das gewünschte Produkt, sondern auf einen Körper, indem bei sonst gleicher Konstitution ein Cl-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Die bei den Analysen aufgeführten, berechneten Werte beziehen sich auf ein solches Produkt, während ich hier zum Vergleich die theoretischen Werte für das Produkt mit zwei Chloratomen angebe.

$C_{27}H_{15}O_3NCl_2$ Ber. 68,65% C 3,20% H 15,02% Cl 2,97% N

45,40 mgr Subst.: 119,2 mgr CO_2 13,40 mgr H_2O

4,525 mgr Subst.: 11,880 mgr CO_2 1,640 mgr H_2O[18])

8,394 mgr Subst.: 0,223 ccm N (19°,760 mm)

$C_{27}H_{16}O_4NCl$ Ber. C — 71,47, H — 3,54, N — 3,10

Gef. C — 71,61, H — 3,30, N — 3,10

71,60 4,07.

153,4 mgr Subst. 47,9 mgr AgCl

$C_{27}H_{16}O_4NCl$ Ber. 7,82% Cl, Gef. 7,72% Cl.

---

[18]) Analyse Dr. Schoeller, Berlin.

Auf Grund dieser Analysen und der später beschriebenen Acetylierung darf man annehmen, daß bei der Kondensation ein Chloratom, welches ist ungewiß, durch eine OH-Gruppe ersetzt worden ist. Also ein 9-(x-Oxy-x-chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthan vorliegt.

Die Substanz vermag mit einem Mol Pyridin zu kristallisieren. Sie kommt aus Pyridin in schönen, schwach gelb gefärbten Prismen heraus, die bei 160°—180° bei gewöhnlichem Druck, und unter 140° im Vakuum ihr Pyridin verlieren.

7,293 mgr Subst.: 0,332 ccm N (18°, 761 mm)

$C_{32}H_{21}O_4N_2Cl$ Ber. 5,26% N, Gef. 5,36% N

Pyridinverlust-Bestimmung:

554,8 mgr Subst. nahmen beim Trocknen im Vakuum bei 140° 85,0 mgr ab. Ber. 14,8%, Gef. 15,2% Pyridin.

Vergeblich wurde versucht, das Karbinol oder ein Salz aus dem Körper herzustellen.

Acetylierung von 9(5-Nitro-x-oxy-x-chlor-phenyl)-dibenzoxanthan.

Der Xanthankörper wird in Essigsre-anhydrid in der Hitze gelöst und mit zwei Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbt sich rot, verblaßt aber nach einigen Minuten wieder, wobei sich das Acetylierungsprodukt in prächtigen, farblosen Blättchen und nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet. Der Schmelzpunkt der Substanz, die sich mit conc. Schwefelsäure im Verlauf einiger Minuten rot färbt, liegt bei 315°—320° (unter Zersetzung, Bad auf 300° vorgewärmt).

Löslich in: Xylol und Toluol. Unlöslich in: Eisessig, verd. Natronlauge und Alkohol.

47,88 mgr Subst.: 122,86 mgr CO_2, 15,90 mgr H_2O

8,134 mgr Subst.: 0,210 ccm N (18°,758 mm)

$C_{29}H_{18}O_5NCl$ Ber. 70,23% C, 3,65% H, 2,83% N

Gef. 70,00% C, 3,72% H, 3,03% N

Dehydro-9(3-nitrophenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat.

(Formel XIX, Seite 16, A = H, B = NO_2, R = O, X = ClO_4)

0,5 gr des nach O. Dischendorfer[19]) dargestellten 9(3-Nitrophenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorats werden in 100 ccm Eisessig gelöst, die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700 Watt Nitraphot-Lampe aus einer Entfernung von 20 cm ohne Reflektor bestrahlt. Nach etwa 2 Std. wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit heißem Eisessig und mit Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird nach jedesmaligem Entfernen des Niederschlags weiteren Bestrahlungen unterworfen, bis sich kein Reaktionsprodukt mehr ausscheidet.

Man erhält 0,25 gr. eines blauschwarzen Pulvers, das in heißem Eisessig nur sehr schwer löslich ist, während es in heißem Essigsre-anhydrid mit violett-roter Farbe und roter Fluoreszenz in Lösung geht. Die Substanz ist nicht kristallin und besitzt keinen Schmelzpunkt.

86,2 mgr Subst. verbrauchten 1,70 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$

$C_{27}H_{14}O_7NCl$ Ber. 7,10% Cl, Gef. 6,99% Cl.

Das belichtete Produkt unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich

[19]) O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 49, 133 (1928).

vom nichtdehydrierten Salz, das aus Eisessig in roten, nadelförmigen Kristallen herauskommt, die bei 307° schmelzen. Seine Lösungsfarbe ist orange-gelb ohne Fluoreszenz.

Reduktion des Dehydro-9(3-nitrophenyl)-dibenzoxanthenium-chlorid.

1 gr Dehydro-9-(3-nitrophenyl)-dibenzoxanthenium-chlorid wird in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung, nachdem sie mit 5 ccm conc. Salzsäure angesäuert worden ist, mit 2 gr. Zinkstaub versetzt. Die Lösung entfärbt sich bald und das Reaktionsprodukt fällt in Form schwarzgrüner Flocken aus. Sie werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sobald die Säure ausgewaschen ist, geht der reduzierte Farbstoff mit grüner Farbe in Lösung. Er kann durch Umfällen mit Salzsäure gereinigt werden.

Aluminiumchloridschmelze des m-(3-nitrophenyl)-dinaphtopyran.

(Formel VI und VII, Seite 3)

Zunächst wurde die Schmelze mit einem $AlCl_3$-NaCl-Gemisch durchgeführt[20]). Aus 4 gr. Pyrankörper wurden 2,3 gr Farbstoff erhalten. Eine Aschebestimmung ergab 0,7% Asche. Als Rückstand wurden 1,7 gr eines schwarzen Körpers erhalten, der sich in conc. Schwefelsäure und Salpetersäure mit violett-roter Farbe löst.

Bei einem weiteren Versuch wurden die Reaktionsbedingungen in folgender Weise abgeändert.

4 gr Pyrankörper, 2 gr Rohrzucker und 1 gr N-Methyl-pyridinium-jodid wurden in eine Schmelze von 16 gr $AlCl_3$ und 4,5 gr NaCl eingetragen. Die Temperatur der Schmelze betrug 135°—140°. Nach 3 Stunden wurde in Wasser gegossen. Der wässrige Auszug war nur schwach gelb gefärbt. Eine Bildung von „grünem Farbstoff" hatte also nicht stattgefunden.

Oxydation des „grünen Farbstoffs mit Perhydrol[21]).

2 gr des „grünen Farbstoffs" wurden in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 10 cm^3 Perhydrol versetzt und 18 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das schwarze Oxydationsprodukt, das in sehr feiner Form ausgefallen war und durch Zusatz von Calciumchlorid und Aufkochen in eine filtrierbare Form übergeführt wurde, wurde auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chloraktion ausgewaschen. In conc. Schwefelsäure und in rauch. Salpetersäure löst es sich mit violett-roter Farbe. Da aber eine quantitative Bestimmung nur 2,2% Cl anzeigte, wurde von einer weiteren Untersuchung des Körpers abgesehen.

2-Chlor-5-nitro-benzal-di-β-naphtol.

4 gr 2-Chlor-5-nitro-banzaldehyd und 6,5 gr β-Naphtol werden in 100 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung bei Zimmertemperatur einige Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Im Verlauf einiger Stunden scheidet sich das Kondensationsprodukt als farbloser kristalliner Niederschlag aus. Erhalten werden 7,5 gr, Ausbeute 80% der Theorie. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 240°—245°. Mit conc. Schwefelsäure wird sie rot; beim Verdünnen mit Eisessig tritt grüne Fluoreszenz aus.

---

[20]) Privatmitteilung von Herrn Dr. H. Dierichs.
[21]) Privatmitteilung von Herrn Dr. H. Dierichs.

Da die Eigenschaften und selbst die Analysendaten dieses Körpers denen des Kondensationsproduktes von 2,6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd und β-Naphtol sehr ähnlich sind, wurde ein Mischschmelzpunkt genommen. Das Gemisch schmilzt 20° niedriger als die reinen Stoffe.

32,97 mgr Subst.: 86,14 mgr CO_2, 11,91 mgr H_2O
$C_{27}H_{18}O_4NCl$ Ber. C—71,15, H—3,98
M = 455,6 Gef. C—71,25, H—4,04.

9(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan.

(Formel XVII, Seite 16, B und D = H, A = Cl, C = NO_2, R = O)

Die Schließung des Pyranrings gelingt auf folgendem Wege. 2 gr des 2-Chlor-5-nitro-benzal-di-β-naphtols werden in 50 ccm Eisessig gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und 10 ccm einer Mischung von 30 ccm conc. Schwefelsäure und 100 ccm Acet-anhydrid zugegeben. Die Lösung färbt sich grasgrün und es tritt eine schwach grüne Fluoreszenz auf. Nachdem man 10 Minuten lang gekocht hat, läßt man erkalten, wobei das Xanthanderivat in gelbgefärbten Nadeln auskristallisiert. Es schmilzt bei 248° ohne Zersetzung, ist gegen kalte conc. Schwefelsäure beständig und läßt sich aus Benzol, Toluol oder Eisessig, aus denen es in farblosen Kristallen herauskommt, umkristallisiieren.

55,85 mgr Subst.: 151,31 mgr CO_2, 18,20 mgr H_2O
9,931 mgr. Subst.: 0,292 ccm N (16°, 758 mm)
$C_{27}H_{16}O_3NCl$ Ber. C — 74,04, H — 3,69, N — 3,20
Gef. 73,89, 3,66, 3,45

9(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat.

Formel XVIII, Seite 16, B und D = H, A = Cl, C = NO_2, R = O, X = ClO_4

2 gr Xanthankörper werden in der mehrfach beschriebenen Weise mit Mangandioxyd und Salzsäure-Gas in Eisessig oxydiert. Aus der Lösung fallen blaurote, messingglänzende Nadeln von Chlorid aus, die an der Luft rasch verwittern und in Wasser, in dem sie sich beim Erhitzen entfärben, schwer löslich sind. Aus dem Chlorid läßt sich durch Lösen in Eisessig und Zusetzen von Perchlorsäure unschwer das Perchlorat darstellen. Aus Essigsäure umkristallisiert bildet es rote grünschillernde Blättchen, die bei 298° schmelzen und in Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung gehen. In Alkohol tritt beim Erhitzen Entfärbung ein.

84,1 mgr Subst.: 44,6 mgr AgCl
$C_{27}H_{15}O_7NCl_2$ Ber. Cl — 13,22; Gef. Cl — 13,11.

Aluminiumchlorid-Schmelze des 9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthans.

2 gr des Methankörpers werden portionsweise in eine im Ölbad auf 135° erhitzte Schmelze von 8 gr Aluminiumchlorid und 2 gr Natriumchlorid innerhalb von 5 Minuten unter häufigem Umrühren eingetragen. Die intensiv violett gefärbte Schmelze wird 6 Stunden lang auf der obigen Temperatur gehalten und dann in 500 ccm Wasser eingegossen. Das Reaktionsprodukt wird nun dreimal mit 500 ccm Wasser 10 Minuten lang ausgekocht. Die Farbintensität hat bei der dritten Auslaugung so stark abgenommen, daß man sie praktisch als beendet betrachten darf. Als Rückstand bleibt 1 gr eines grünschwarzen Pulvers, das nur sehr wenig

Asche enthält, von dessen weiterer Untersuchung aber Abstand genommen wurde. Aus dem blaugrünen wäßrigen Auszug fällt auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat des Farbstoffs als voluminöse blauschwarze Masse aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bildet es mikroskopische, blauschwarze, zur Verfilzung neigende Nädelchen, die bei 270° unter Aufschäumen schmelzen. Das Maximum der Absorption liegt bei der Wellenlänge 580 mμ. Jedoch ist auch an den Enden des sichtbaren Spektrums, wenn auch nur schwach, eine Absorption bemerkbar.

Die Substanz enthält Chlor nur in Spuren. Aus den im folgenden Abschnitt näher beschriebenen Farbreaktionen läßt sich der Schluß ziehen, daß durch den Schmelzprozeß die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe reduziert worden ist.

Analyse des Pikrats:

7,985 mgr Subst.: 0,650 ccm N (18°, 768 mm)

$C_{33}H_{18}O_8N_4$ Ber. N — 9,36 Gef. N — 9,65

M = 598,1 .

Reaktionen zum Nachweis der Aminogruppe.

1. Die Substanz gibt mit conc. Schwefelsäure eine rote Halochromie. Durch Bildung eines Ammoniumsalzes wird die auxochrome Wirkung der Aminogruppe aufgehoben.

2. In heißem Essigsäureanhydrid geht die Substanz mit blauer Farbe in Lösung. Auf Zusatz eines Tropfens einer starken Säure tritt infolge Acetylierung der Aminogruppe Umschlag der Farbe von blau nach rot ein.

3. Behandelt man die Substanz einige Minuten mit siedendem Benzaldehyd oder Anisaldehyd, so schlägt ebenfalls die Farbe von blau nach rot um. Durch Bildung eines Azomethins haben wir hier die Farbe des auxochromfreien Grundsystems erhalten (Formel XXI).

4. Läßt man die Lösung des Chlorids in Wasser mit einigen Tropfen conc. Salzsäure an und gibt dann Natriumnitrit-Lösung zu, so schlägt die Farbe nach rot um.

m-Methoxy-benzal-di-β-naphtol.

4 gr m-Methoxy-benzaldehyd und 8,5 gr β-Naphtal (Molv. 1:2) werden in 75 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 10 ccm einer 20%igen HBr-Eisessig-Lösung versetzt. Nach etwa 2 Stunden beginnt die Abscheidung von farblosen Kristallen, die nach 12 Stunden beendet ist.

Erhalten: 10,2 gr. 90% Aus Eisessig umkristallisiert. Smp. 157°—159°.

Analyse: Subst. bei 60° getrocknet; kristallisiert mit 1 Mol Essigsäure.

46,06 mgr Subst.: 129,98 mgr CO_2; 23,15 mgr H_2O

$C_{30}H_{26}O_5$ Ber. 77,22 = C, 5,62% H

Gef. 76,93% C, 5,61% H.

Wird die Substanz bei 130° zwei Stunden im Vakuum getrocknet, so zerfallen die Kristalle und der Schmelzpunkt steigt auf 203°. Die Gewichtsabnahme betrug 13,5%. Unter der Annahme, daß die Substanz mit einem Mol Essigsäure kristallisiert, errechnet sich eine Gewichtsabnahme von 12,8%.

Die Substanz ist in Alkohol, in Benzol und in verd. siedender NaOH löslich; unlöslich in Ligroin. Mit concc. Schwefelsäure wird sie rotviolett.

34,93 mgr Subst.: 106,33 mgr CO_2, 17,53 mgr H_2O
$C_{23}H_{22}O_3$ Ber. 82,72% C, 5,46% H
Gef. 83,00% C, 5,62% H.

9-(3-Methoxy-phenyl)1,2,7,8-dibenzoxanthan.

(Formel XVII, Seite 16, A, B und D = H, C = OCH_3, R = O)

4 gr m-Methoxy-benzaldehyd und 8 gr β-Naphtol (Molv. 1:2) werden in 100 ccm Eisessig gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad unter Einleiten von Salzsäure-Gas erhitzt. Nach etwa 30 Minuten, wenn das Kondensationsprodukt sich abzuscheiden beginnt, wird das Einleiten von Salzsäure-Gas unterbrochen, aber noch weitere 3 Stunden erhitzt. Dann wird erkalten gelassen, der Niederschlag abfiltriert und auf der Nutsche erst mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen.
Erhalten 10 gr (Ausbeute 90% der Theorie) eines schwach grünen kristallinen Körpers, der aus Ligroin in farblosen Drusen herauskommt. Smp. 175°—177°.

Der Stoff löst sich leicht in Benzol, schwer in Eisessig und in Ligroin; in Äther und in Alkohol ist er fast unlöslich. Gegen conc. Schwefelsäure ist er mehrere Stunden beständig, wird aber schließlich schwach rot.

42,00 mgr Subst.: 132,97 mgr CO_2, 20,07 H_2O
$C_{28}H_{20}O_2$ Ber. 86,55% C; 5,19% H
Gef. 86,36% C; 5,36% H.

9-(3-Methoxy-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenol.

(Formel XVII, Seite 16, A, B und D = H, C = OCH_3 R = O, statt H ist OH zu setzen)

3 gr Methankörper werden fein gepulvert, mit 1,5 gr Mangandioxyd vermischt und in 75 ccm Eisessig aufgeschlämmt. In diese Mischung leitet man nun bis zur Sättigung Salzsäure-Gas ein, wobei der Methankörper unter Aufoxydierung zum Karbinol in Lösung geht. Nachdem man von Resten nichtzersetzten Braunsteins abfiltriert hat, gießt man in Wasser, filtriert den schwach rot gefärbten Niederschlag ab, digeriert ihn mit schwach ammoniakalischem Wasser und nutscht ihn wieder ab.

Das so erhaltene rote Karbinol widersetzte sich allen Versuchen, es umzukristallisieren. Es wurde deshalb in folgender Weise über sein Chlorid gereinigt. Man kocht es mit 25%iger wäßriger Salzsäure auf und filtriert heiß vom ungelöst gebliebenen ab. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in haarfeinen, roten Nadeln ab, die sich beim Trocknen jedoch entfärben und nach Salzsäure riechen. Man löst sie in Aceton und versetzt die Lösung tropfenweise mit Wasser, wobei das Karbinol in farblosen Kristallen ausfällt. Aus Benzol-Ligroin-Gemisch, farblose, verfilzte Nadeln vom Smp. 229°—231°.
Die Substanz wird mit conc. Schwefelsäure rot. In heißem Eisessig löst sie sich in roter Farbe.

40,87 mgr Subst.: 124,51 mgr CO_2, 18,46 mgr H_2O
$C_{28}H_{20}O_3$ Ber. 83,11% C, 5,00% H
Gef. 83,09% C, 5,05% H.

Salze des 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenols.

Perchlorat.

(Formel XVIII, Seite 16, A, B und D = H, C = OCH_3, R = O, X = ClO_4.)

Aus der heißen Lösung des rohen Karbinols in 25%iger wäßriger Salzsäure fällt auf tropfenweisen Zusatz von 70%iger Perchlorsäure das Perchlorat in Form roter Blättchen aus. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Eisessig, Smp. 289° unter Zersetzung. Sintert bei 282°.

Rote grünschillernde Blättchen, die sich in Alkohol und in Pyridin farblos lösen. In Eisessig und in Aceton gehen sie mit orange-roter Farbe in Lösung, beim Verdünnen mit Wasser tritt aber auch hierin Entfärbung infolge Hydrolyse ein.

120,2 mgr Subst.: 2,56 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$

$C_{28}H_{19}O_6Cl$ Ber. 7,29% Cl, Gef. 7,55% Cl.

Ferrichlorid-Doppelsalz.

Aus der Lösung des Karbinols in Eisessig fällt auf Zusatz von Ferrichlorid, das in Eisessig gelöst ist, das Doppelsalz in Form braun-roter Kristalle aus, die bei 222°—224° schmelzen.

201,5 mgr Subst.: 26,2 mgr Fe_2O_3

$C_{28}H_{19}O_2Cl_4Fe$ Ber. 9,55% Fe, Gef. 9,09% Fe.

Dehydro-9-(3-methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat.

(Formel XIX, Seite 16, A = H, B = OCH_3, R = O, X = ClO_4.)

1 gr 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat wird in 300 ccm Eisessig gelöst, die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700 Watt Nitraphot-Lampe, die sich ohne Reflektor in einer Entfernung von 20 cm befindet, bestrahlt. Nach mehreren Stunden hat sich das Dehydrierungsprodukt in Form feiner blauer Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, mit heißem Eisessig und dann mit Äther gewaschen werden. Erhalten 0,5 gr.

Das Salz besitzt keinen Schmelzpunkt; es löst sich schwer in heißem Eisessig, leichter in heißem Essigsre-anhydrid mit blauer Farbe und roter Fluoreszenz.

165,6 mgr Subst. verbrauchten 3,38 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$

$C_{28}H_{17}O_6Cl$ Ber. 7,32% Cl, Gef. 7,23% Cl.

Versuch zur Dehydrierung von 9-(4Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat.

Das nach M. Gomberg und Li. H. Cone [22]) dargestellte 9-(4-Methoxyphenyl)-1,2;7,8-dibenzoxanthan, wurde in der mehrfach beschriebenen Weise in Eisessig mit MnO_2 und Salzsäure-Gas oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das Karbinol entstand, das in das Perchlorat übergeführt wurde. W. Dilthey und F. Dahm [23]), die in Eisessig mit Bleidioxyd oxydierten, erhielten das gleiche Produkt. Das Salz bildet violett-rote Nadeln vom Smp. 275°.

Durch eine in den vorhergehenden Beispielen beschriebene Bestrahlung der Lösung des Salzes konnte die Dehydrierung nicht erzielt werden.

---

[22]) M. Gomberg und Li. H. Cone, Ann. 370, 172 (1909).

[23]) W. Dilthey und F. Dahm, J. pr. 141, 63 (1934).

Auch beim Durchsaugen von Luft durch die Lösung während der Bestrahlung trat die Reaktion nicht ein.

Zimtaldehyd + β-Naphtol.

5 gr frisch destillierter Zimtaldehyd und 10 gr β-Naphtol (Molv. 1 : 2) werden in 50 ccm 15%iger alkohol. Salzsäure gelöst. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich ein harziges, schwarzbraunes Produkt abgeschieden, das in Benzol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich, in Ligroin schwer löslich ist. Versuche, es durch Umkristallisieren aus Lingroin zu reinigen, waren erfolglos, da nur ein farbloses, zähflüssiges Öl erhalten wurde. Auch durch Änderung der Kondensationsbedingungen (geringere Salzsäure-Konzentration, Kondensation in Eisessig mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure) waren keine besseren Resultate zu erzielen.

Das oben erhaltene braune Harz wurde in Eisessig gelöst, die Lösung mit MnO_2 versetzt und Salzsäure-Gas eingeleitet. Es fiel ein amorphes, rotbraunes Chlorid aus, das abfiltriert, getrocknet und zur Entfernung der harzigen Nebenprodukte mit Benzol digeriert wurde. Nun wurde das Produkt in 2n siedender Salzsäure aufgenommen und vom ungelösten abfiltriert, wobei nicht zu lang erhitzt werden darf, da bei der Siedetemperatur des Wassers schon merklich Zersetzung eintritt. Aus der erkalteten Lösung fiel das Chlorid in haarfeinen, rotbraunen Nädelchen aus.

Ferrichlorid-Doppelsalz.

Löst man das Chlorid in Eisessig und setzt Ferrichlorid (in Eisessig gelöst) zu, so fällt das Ferrichlorid-Doppelsalz in Form rotbrauner Nädelchen aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Smp. 188°.

Löslichkeit und Farbe: in Wasser gelb mit grüner Fluoreszenz; in Alkohol, Eisessig und conc. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoreszenz, die in Eisessig schwach, in Schwefelsäure stark ist.

173,4 mgr Subst.: 31,0 mgr Fe_2O_3
$C_{19}H_{13}OCl_4Fe$ Ber. 12,35% Fe, Gef. 12,50% Fe.

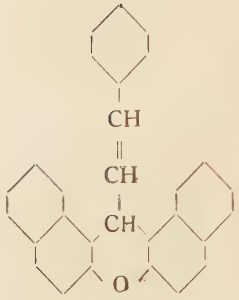
Perchlorat.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat in feinen, orangegelben Nadeln aus. Aus Eisessig dreimal umkrist. Smp. 243°—245°.

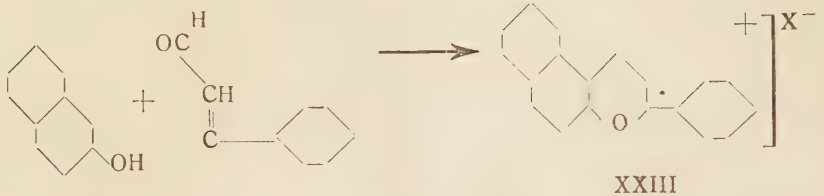
Die Lösungsfarben sind im wesentlichen dieselben wie die des Ferrichlorid-Doppelsalzes. Doch sind sie etwas nach orange verschoben. Die Substanz ist nicht lichtempfindlich.

105,2 mgr Subst. verbrauchten: 3,00 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
$C_{19}H_{13}O_5Cl$ Ber. 9,95% Cl, Gef. 10,11% Cl.

Es war beabsichtigt, zu einem Körper der Formel XXII zu gelangen. Das Ergebnis der Analysen läßt aber nur eine Kondensation 1:1, entsprechend untenstehendem Reaktionsschema zu, die der Kondensation von β-Naphtol und Chalkon an die Seite zu stellen wäre.



XXII



XXIII

Le Fevre, le Fevre und Pearson[24]) erhielten aus 2-Naphtol-1-aldehyd und Acetophenon, durch Kondensation in Äther in Gegenwart von Salzsäure und Perchlorsäure, einen Körper, den sie als 2-Phenyl-α-naphtopyrilium-perchlorat bezeichneten und dem sie die Formel XXIII zuerkannten. Sie gaben als Schmelzpunkt für das Perchlorat 216°—220° an, während ich 243°—245° fand. Die Lösungsfarbe gaben sie mit gelb-orange und den Schmelzpunkt für das Ferrichlorid-Doppelsalz in Übereinstimmung mit meiner Feststellung mit 187°—188° an.

Um die Unstimmigkeit, die hinsichtlich des Schmelzpunkts des Perchlorats besteht, aufzuklären, wurde das Salz nach der Vorschrift von Le Fevre, le Fevre und Pearson[24]) synthetisiert. Das so erhaltene Perchlorat besaß einen Schmelzpunkt von 243°—245°.

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenol.

(Formel XVII, Seite 16, A, B, C, D = H, R = S, OH statt H.)

8 gr Dinaphtylsulfid und 15 gr Benzoylchlorid (3 Mol. Überschuß) werden in einem Rundkolben miteinander vermischt und innerhalb 10 Min. portionsweise mit 8 gr feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion tritt sofort unter stürmischer Salzsäure-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich zu Anfang dunkelrot, gegen Ende schwarz. Eine Erwärmung tritt nicht ein. Nach einer Stunde wird mit Wasser zersetzt, wobei sich ein roter, amorpher Stoff bildet, der abgesaugt wird. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird die Masse nun mit 2n-Ammoniak in der Wärme behandelt. Erhalten 15 gr an rohem Produkt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 250°—252° unter Schwarzfärbung.

---

[24]) Le Fevre, le Fevre und Pearson, J. Chem, 3. Chem. Pa. 1934, I, 37.

Die Substanz löst sich in conc. Schwefelsäure und in Eisessig mit roter Farbe, in Benzol und in Äther farblos.

35,99 mgr Subst.: 109,26 mgr CO_2, 15,74 mgr H_2O
$C_{27}H_{18}OS$ Ber. 83,03% C, 4,65% H
Gef. 82,79% C, 4,89% H.

Chlorid und Ferrichlorid-Doppelsalz des 9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenols.

In eine Lösung von 1,5 gr rohem Karbinol in Benzol wird Salzsäure eingeleitet. Das rote, kristalline Chlorid fällt augenblicklich aus.
Erhalten 1 gr. Smp. 180°.
Das Salz löst sich in Eisessig rot mit blaurotem Ablauf; in Wasser rot, hydrolisiert aber beim Erwärmen.

Nicht das Chlorid, sondern das Ferrichlorid-Doppelsalz, das sich beim Versetzen seiner Eisessig-Lösung mit Ferrichlorid (in Eisessig gelöst) leicht bildet, wurde analysiert. Rote Stäbchen aus Eisessig vom Smp. 255°.

131,5 mgr Subst.: 17,9 mgr Fe_2O_3
$C_{27}H_{18}Cl_4FeS$ Ber. 9,77% Fe, Gef. 9,52% Fe.

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenium-perchlorat.

Das rohe Karbinol wird in Benzol gelöst, und die Lösung mit einigen Tropfen Perchlorsäure (wasserfrei, in Eisessig gelöst) versetzt und heftig geschüttelt. Das Perchlorat fällt in Form roter Stäbchen aus. Erhalten aus 2 gr Karbinol, 1,6 gr Perchlorat. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig Smp. 295°—296° unter Aufschäumen; 10° niedriger beginnt es zu sintern.

110,0 mgr Subst. verbrauchten 2,33 ccm 0,1-n-$AnNO_3$
$C_{27}H_{17}O_4Cls$ Ber. 7,50% Cl, Gef. 7,51% Cl.

9-Phenyl-1,2;7,8-dibenzothioxanthan.

(Formel XVII, Seite 16, A, B, C, D = H, R = S.)

2 gr 9-Phenyl-dibenzothioxanthenium-chlorid werden in 100 ccm Eisessig gelöst, ein großer Überschuß an Zinkstaub zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten hat sich die Lösung entfärbt. Es wird nun vom überschüssigen Zinkstaub heiß abfiltriert und erkalten gelassen, wobei sich ein Gemenge von Zinkacetat und Methankörper abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung des Zinkacetats mit Wasser gewaschen. Man erhält braune Nädelchen (1 gr), die sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig, unter jedesmaligem Zusatz von etwas Zn-Staub, nicht ganz entfärben lassen. Smp. 230°—231°.

Die Substanz ist löslich in Eisessig und in Benzol; unlöslich in Ligroin. Gegen conc. Schwefelsäure ist sie in der Kälte beständig; bei vorsichtigem Erwärmen geht sie mit roter Farbe in Lösung.

Die Analyse ergab (Die Substanz hielt die letzten Reste von Lösungsmittel sehr fest, so daß 8 Std. im Vakuum bei 130° getrocknet werden mußte, um Gewichtskonstanz zu erzielen):

40,93 mgr Subst.: 129,61 mgr CO_2, 18,02 mgr H_2O
$C_{27}H_{18}S$ Ber. 86,58% C, 4,85% H
Gef. 86,38% C, 4,93% H.

Dehydro-9-phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenium-chlorid und -perchlorat.

(Formel XIX, Seite 16, A, B = H, R = S.)

1 gr des Phenyl-dibenzothioxanthenium-chlorids wird in 150 ccm Eisessig gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit einer 700 Watt Nitraphot-Lampe (ohne Reflektor in 20 cm Entfernung) bestrahlt. Nach 3 Std. hat sich eine geringe Menge des Umsetzungsproduktes abgeschieden, während die Lösung eine bordeaux-rote Farbe angenommen hat.

Das Produkt löst sich in Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung in Eisessig ist verdünnt, blau mit roter Fluoreszenz, concentriertere Lösungen mehr bordeaux-rot.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von 70%iger Perchlorsäure das belichtete Perchlorat als voluminöser, amorpher Niederschlag aus, während die überstehende Lösung farblos wird. Das Salz kann aber doch durch Belichtung des Phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorats in kristalliner Form erhalten werden. Durchgeführt wird die Dehydrierung in derselben Weise wie beim Chlorid. Aus 2 gr Perchlorat (unbel.) konnten auch durch Verlängerung der Reaktionsdauer nicht mehr als 1 gr Dehydroperchlorat erhalten werden. Da sich die Ausbeute also nicht über 50% steigern ließ, lag der Verdacht nahe, daß hier die restlichen 50% als Wasserstoffempfänger dienen und zum Methan reduziert werden. Tatsächlich konnten aus der Mutterlauge die restlichen 50%, nämlich 0,75 gr, als Methankörper isoliert werden.

Das Perchlorat bildet tiefblaue Nädelchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, löst sich heiß spurenweise in Eisessig und nur sehr schwer in siedendem Acet-anhydrid.

110,0 mgr Subst. verbrauchten 2,40 ccm 0,1-n-$AgNO_3$

$C_{27}H_{15}O_4ClS$ Ber. 7,53% Cl, Gef. 7,73% Cl.

9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-hydroacridin.

(Formel XVII, Seite 16, A, B, C, D = H, R = N-C_6H_5.)

14 gr β-Phenylnaphtylamin, 9,4 gr β-Naphtol und 6,8 gr Benzaldehyd (Molv. 1 : 1 : 1) werden in 130 ccm Eisessig gelöst und die Lösung 12 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach je 4 Stunden wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, um ein allzu starkes Stoßen zu vermeiden. Man erhält 5,9 gr eines kristallinen, farblosen Körpers, der, zweimal aus Toluol umkristallisiert, bei 303°—304° schmilzt. Er ist schwer löslich in Eisessig und in Benzol, leichter in Acetanhydrid. Conc. Schwefelsäure färbt er nach einiger Zeit rot.

28,49 mgr Subst.: 93,32 mgr CO_2, 14,12 mgr H_2O [25])

40,30 „ „ : 134,68 „ „ 19,54 „ „

86,93 „ „ : 2,42 ccm N_2 (21°, 751 mm)

$C_{33}H_{23}N$ Ber. 91,41% C, 5,35% H, 3,23% N

Gef. 91,24% C, 5,54% H, 3,20% N

Gef. 91,15% C, 5,42% H.

9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-acridenium-perchlorat.

(Formel XVIII, Seite 16, A, B, C; D = H; R = N-C_6H_5, X = ClO_4.)

Oxydation des Methankörpers.

3 gr Methankörper werden in 200 ccm Acet-anhydrid, oder besser un-

[25]) Analyse: Herr cand. chem. Stephan.

geachtet seiner Schwerlöslichkeit in 200 ccm Eisessig aufgeschlämmt; man spart so das spätere Zersetzen des Anhydrids mit Wasser. Der Aufschlämmung setzt man noch 1 gr MnO_2 zu und leitet bei Lichtabschluß Salzsäure-Gas bis zur Sättigung ein. Aus der Lösung, die sich durch die Reaktionswärme erwärmt hat, scheiden sich beim Erkalten unsaubere Kristalle (2 gr) von Chlorid, vermischt mit Manganchlorid, aus. Durch Zusatz von 2 ccm 70%iger Perchlorsäure zur Mutterlauge und Fällen mit Wasser gewinnt man 1 gr Perchlorat.

Der Zusetzungspunkt des Perchlorats liegt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 325°. Seine Lösung in Eisessig ist orange. In Pyridin löst es sich mit orangeroter Farbe, scheint also ziemlich hydrolysenbeständig zu sein. In Übereinstimmung damit löst sich das Chlorid in Wasser mit gelber Farbe, die auch beim Erhitzen nicht verschwindet.

101,8 mgr Subst. verbrauchten 2,00 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
$C_{33}H_{22}O_4NCl$ Ber. 6,67% Cl, Gef. 6,97% Cl.

9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-acridenium-chlorid-hydrochlorid.

Das im vorhergehenden Versuch erhaltene rohe Chlorid wird fein gepulvert und mit Wasser gewaschen, um das Manganchlorid zu entfernen. Das so gereinigte Produkt wird in Eisessig gelöst und der Lösung einige Tropfen rauchender Salzsäure zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen beginnt das saure Chlorid sich abzuscheiden. Es bildet orangefarbene Stäbchen. Die Lösungsfarbe ist dieselbe wie die des Perchlorats.

140,4 mgr Subst. verbrauchten 4,65 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
$C_{33}H_{23}NCl_2$ Ber. 14,07% Cl, Gef. 13,67% Cl.

Versuche zur Darstellung eines Peroxyds schlugen fehl. Eine Lösung des Perchlorats in Eisessig, der auf 150 ccm 10 ccm 30%iges H_2O_2 zugesetzt worden war, verändert sich selbst bei stundenlangem Kochen nicht.

Dehydro-9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-acridenium-perchlorat.

(Formel XIX, Seite 16, A, B = H, R = N-C_6H_5; X = ClO_4.)

2 gr 9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-acridenium-perchlorat werden in 150 ccm Eisessig gelöst, und unter Durchsaugen von Luft und Bestrahlung mit einer 700 Watt Nitraphot-Lampe (ohne Reflektor in 20 cm Entfernung) wird die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden hat sich ein rotbrauner, kristalliner Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit heißem Eisessig gewaschen wird. Das Perchlorat des Dehydro-körpers stellt rotbraune Nädelchen dar, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen und bei etwa 380° unter Zersetzung schmelzen. Erhalten 0,8 gr.

Seine Lösung in Eisessig ist orange mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die Lösung des unbelichteten Produktes fluoresziert nicht. In Wasser ist es unlöslich, während es sich in Methylalkohol mit gelber Farbe löst.

Sorgt man bei der Dehydrierung nicht für eine gute Durchlüftung der Lösung, so verläuft die Reaktion sehr viel langsamer, um bald ganz zum Stillstand zu kommen.

105,4 mgr Subst. verbrauchten 2,02 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
$C_{33}H_{20}O_4NCl$ Ber. 6,69% Cl, Gef. 6,80% Cl.

LEBENSLAUF.

Am 4. November 1911 wurde ich, Josef Heinen, als Sohn des Färbereibesitzers Peter Jakob Heinen und seiner Ehefrau Sibylla geb. Schmets in Köln geboren. Ich bin Reichsdeutscher, arischer Abstammung und katholischer Konfession. Im Herbst 1920 starb mein Vater.

Ostern 1918 trat ich in die Vorschule der Oberrealschule, Köln, Humboldtstraße ein. An der gleichen Schule erhielt ich Februar 1931 das Reifezeugnis. Im Sommersemester des gleichen Jahres begann ich das Studium der Chemie in Köln, wo ich Januar 1934 das erste Verbandsexamen ablegte. Im Sommersemester 1934 ging ich nach Bonn und bestand hier im Juni 1935 das zweite Verbandsexamen. Dann begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey die vorliegende Arbeit, die ich im Sommersemester 1937 zum Abschluß brachte. Die mündliche Prüfung fand am 25. Juni 1937 statt.